

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**"DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO (ESTANATO DE ZINC) PARA SU APLICACIÓN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO".**

**POR:**

**IME. ANAKAREN SALDAÑA RAMÍREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.**

**FEBRERO 2020**

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A la Facultad de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme ser parte del programa de tesis de la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento otorgado a través de la beca con No. 888298 de CVU.

Al Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil, por las facilidades otorgadas para llevar a cabo el desarrollo experimental de este trabajo de investigación. Así como a los Asistentes de Investigación del mismo departamento.

A las instituciones por el financiamiento otorgado a los siguientes proyectos:

- CONACYT: CB-2015-237049, CB-2015-256645, PCPDN 2015-105, BILATERAL-NRF-2016278729 y FC-2016-1725.
- UANL: SEP-RED PROFIDES 511-6/1811852, PAICYT-IT637-18, PAICYT-CE865-19, FIC-PAIFIC/2018-5, FIC-PAIFIC/2018-8 y FIC-PAIFIC/2018-12.

Al Dr. Eduardo Martínez Guerra y Dr. Francisco Enrique Longoria Rodríguez de CIMAV-Monterrey y al Dr. Oscar Ceballos Sánchez del Departamento de Ingeniería de Proyectos CUCEI-UDG por la facilidad en las mediciones de difracción de rayos X.

Al personal administrativo de posgrado del Instituto de Ingeniería Civil por las atenciones prestadas.

Al personal de la biblioteca del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL, por el apoyo y las facilidades brindadas para la culminación de esta investigación.

# ÍNDICE GENERAL

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b>	<b>9</b>
1.1 PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA	9
1.2 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	10
1.3 FOTOCATÁLISIS	12
1.4 SEMICONDUCTORES FOTOCATALÍTICOS	13
1.4.1 Estanato de zinc (ZTO)	14
1.5 PELÍCULAS DELGADAS	17
1.6 TÉCNICAS DE DEPÓSITO	19
1.6.1 Método químico de depósito: Adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas (SILAR)	19
1.6.2 Método físico de depósito: Pulverización catódica (Sputtering)	20
1.6.3 Técnica de depósito superficie dúplex	24
1.7 JUSTIFICACIÓN	24
1.8 HIPÓTESIS	25
1.9 OBJETIVOS	26
1.9.1 Objetivo general	26
1.9.2 Objetivos específicos	26
<b>CAPITULO II</b>	<b>27</b>
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
2.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE ZTO POR EL MÉTODO <i>SPUTTERING</i>	27
2.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO POR EL MÉTODO SILAR	29
2.2.1 Obtención de películas delgadas de ZTO variando las condiciones de depósito	30
2.2.2 Depósito de películas delgadas de SnO <sub>2</sub> por SILAR	31
2.3 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE ZTO POR EL MÉTODO SUPERFICIE DÚPLEX	32
2.3.1 Variación de tiempo de depósito para Zn metálico	32
2.4 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO	33
2.4.1 Difracción de Rayos X	33
2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido	33
2.4.3 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA	34
2.4.4 Espectroscopia de UV-vis	34
2.4.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia	35
2.5 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO	35
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>37</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>37</b>
3.1 PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO DEPOSITAS POR EL MÉTODO <i>SPUTTERING</i>	37
3.1.1 VARIACIÓN DE LA PRESIÓN DE TRABAJO DURANTE EL DEPÓSITO	37

3.1.1.1 Difracción de Rayos X. ....	37
3.1.1.2 Morfología – MEB / MFA. ....	39
3.1.1.3 Espectroscopía UV-Vis. ....	40
3.1.1.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). ....	41
3.1.1.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	42
3.1.2 Variación de potencias para uno de los metales utilizados. ....	45
3.1.2.1 Difracción de Rayos X. ....	45
3.1.2.2 Morfología – MEB / MFA. ....	51
3.1.2.3 Espectroscopía UV-Vis. ....	54
3.1.2.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). ....	56
3.1.2.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	57
3.1.3 Variación de tiempo del tratamiento térmico: dos y tres horas. ....	61
3.1.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS PELÍCULAS DE ZTO CON DOS HORAS DE TRATAMIENTO TÉRMICO. ....	62
3.1.3.2 Morfología – MEB / MFA. ....	67
3.1.3.3 Espectroscopía UV-Vis. ....	70
3.1.3.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). ....	72
3.1.3.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	74
3.1.3.6 Difracción de Rayos X de las películas de ZTO con tres horas de tratamiento térmico. ....	76
3.1.3.7 Morfología – MEB / MFA. ....	79
3.1.3.8 Espectroscopía UV-Vis. ....	82
3.1.3.9 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). ....	83
3.1.4.0 Producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	85
3.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO POR EL MÉTODO SILAR. ....	87
3.2.1 Variación de la temperatura. ....	87
3.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	87
3.2.2 Variación de la concentración de precursores. ....	88
3.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	88
3.2.3 Variación del pH. ....	89
3.2.4 Variación de número de ciclos en películas de ZTO a pH diferentes. ....	90
3.2.4.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	90
3.2.4.2 Morfología. ....	91
3.2.4.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). ....	92
3.2.4.4 Producción fotocatalítica de H <sub>2</sub> . ....	93
3.3 MÉTODO SUPERFICIAL DÚPLEX. ....	94
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	94
3.3.2 Morfología. ....	96
3.3.3 Espectroscopía UV-Vis. ....	97
3.3.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). ....	100
3.3.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	102
3.3.6 Estabilidad de las películas. ....	103

## **CAPÍTULO IV ..... 104**

## **4. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PRODUCTOS DERIVADOS DE LA TESIS. .... 104**

4.1 CONCLUSIONES.....	104
4.1.1 Películas depositadas por el método de Sputtering. ....	104
4.1.2 Películas depositadas por el método SILAR.....	105
4.1.3 Películas depositadas por el método Superficial dúplex.....	105
4.2 RECOMENDACIONES.....	106
4.2.1. Películas depositadas por el método de Sputtering. ....	106
4.2.2. Películas depositadas por el método SILAR.....	106
4.2.3. Películas depositadas por el método Superficial dúplex.....	106
4.3 PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA TESIS.....	107
REFERENCIAS .....	108
ANEXOS.....	118

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> ZTO EVALUADO EN ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	15
<b>TABLA 2.</b> CARACTERÍSTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	18
<b>TABLA 3.</b> VENTAJAS COMPARATIVAS EN EL DEPÓSITO POR SPUTTERING.....	22
<b>TABLA 4.</b> VARIABLES PARA CONSIDERAR EN EL MÉTODO DE SPUTTERING.....	22
<b>TABLA 5.</b> CONDICIONES MÁS UTILIZADAS PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS POR EL MÉTODO DE DEPÓSITO DE SPUTTERING.....	23
<b>TABLA 6</b> CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO.....	28
<b>TABLA 7</b> CONDICIONES DE DEPÓSITO PARA PELÍCULAS TRATADAS TÉRMICAMENTE A DOS Y TRES HORAS.....	29
<b>TABLA 8</b> VALORES DE $E_g$ DE LAS PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS A 10 Y 15 W DE Sn.....	55
<b>TABLA 9</b> $H_2$ GENERADO POR LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS A 10 Y 15 W DE Sn, VARIANDO LA PRESIÓN DE TRABAJO.....	58
<b>TABLA 10</b> VALORES DE $E_g$ PARA LAS PELÍCULAS DEPOSITADA A 5, 10 Y 15 W TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS.....	71
<b>TABLA 11</b> EMISIONES DE PL PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE DOS HORAS.....	73
<b>TABLA 12</b> CANTIDAD DE $H_2$ GENERADO VÍA FOTOCATÁLISIS DE LAS PELÍCULAS TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE DOS HORAS.....	74
<b>TABLA 13</b> EMISIONES DE PL PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE TRES HORAS.....	85
<b>TABLA 14</b> CANTIDAD DE $H_2$ GENERADO VÍA FOTOCATÁLISIS DE LAS PELÍCULAS TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE TRES HORAS.....	85
<b>TABLA 15</b> VALORES DEL BAND GAP PARA PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO.....	100

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> FUENTES DE ENERGÍA EMPLEANDO TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	11
<b>FIGURA 2.</b> MECANISMOS DE PROCESOS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN EN LA SUPERFICIE DE UN FOTOCATALIZADOR. ....	12
<b>FIGURA 3.</b> ESTRUCTURAS CRISTALINAS PRESENTES EN EL ZTO. ....	14
<b>FIGURA 4.</b> VISTA ESQUEMÁTICA DEL CRECIMIENTO DE LA PELÍCULA DELGADA DURANTE UN CICLO SILAR A) ADSORCIÓN CATIONICA: ANIÓN CATIONICO; B) ENJUAGUE; C) CATION ANIÓNICO REACCIÓN ANIÓNICA; Y D) ENJUAGUE [56]. ....	20
<b>FIGURA 5.</b> ESQUEMA GENERAL DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PULVERIZACIÓN CATÓDICA [32]. ....	21
<b>FIGURA 6.</b> RESUMEN DE LA METODOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO.....	27
<b>FIGURA 7.</b> MÉTODO SILAR PARA DEPÓSITO DE ZTO. ....	30
<b>FIGURA 8.</b> DIAGRAMA DE CONDICIONES PARA DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO POR SILAR.....	31
<b>FIGURA 9.</b> ESPECIFICACIONES PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE ZTO POR EL MÉTODO SUPERFICIAL DÚPLEX.....	32
<b>FIGURA 10.</b> PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICO CON PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO.....	36
<b>FIGURA 11.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 5 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE (A) LA FASE ZNO, (B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y (C) LA FASES ZTO.....	38
<b>FIGURA 12.</b> (A) IMÁGENES DE MEB Y (B) IMÁGENES DE MFA, DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO DEPOSITADAS CON 5 W DE POTENCIA A DIFERENTES PRESIONES DE TRABAJO. ....	40
<b>FIGURA 13.</b> (A) PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO DEPOSITADAS A VARIAS DIFERENTES PRESIONES DE TRABAJO. (B) GRÁFICOS DE Tauc PARA LA DETERMINACIÓN DE MIDEN LA ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA. ....	41
<b>FIGURA 14.</b> (A) GRÁFICA DE FOTOLUMINISCENCIA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO DEPOSITADAS A DIFERENTES PRESIONES DE TRABAJO, (B) DESCRIPCIÓN DE LAS EMISIONES CORRESPONDIENTES DE CADA UNA DE LAS BANDAS. ....	42
<b>FIGURA 15.</b> PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H <sub>2</sub> EN PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO A DIFERENTES PRESIONES.....	43
<b>FIGURA 16.</b> (A) DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA PARA LA PELÍCULA A8.0 ENTRE EL RANGO DE LOS 460 A 560 NM. (B) DESCRIPCIÓN DE LOS DEFECTOS ASOCIADOS A LAS EMISIONES DE PL. ....	44
<b>FIGURA 17.</b> (A) DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA PARA LA PELÍCULA A6.3 ENTRE EL RANGO DE LOS 460 A 560 NM. (B) DESCRIPCIÓN DE LOS DEFECTOS ASOCIADOS A LAS EMISIONES DE PL. ....	45
<b>FIGURA 18.</b> (A) DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 10W DE POTENCIA, (B) DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 15W DE POTENCIA. VARIANDO PRESIONES DE TRABAJO.....	46
<b>FIGURA 19.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 10 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE (A) LA FASE ZNO, (B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y (C) LA FASES ZTO.....	47
<b>FIGURA 20.</b> (A) DRX DE PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 10W DE POTENCIA, VARIANDO PRESIONES DE TRABAJO. B) REFLEXIONES CORRESPONDIENTES A LAS FASES DE Sn TETRAGONAL CENTRADO EN EL CUERPO Y SnO TETRAGONAL. ....	48
<b>FIGURA 21.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 15 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE (A) LA FASE ZNO, (B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y (C) LA FASES ZTO.....	50
<b>FIGURA 22.</b> (A) DRX DE PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 15W, VARIANDO PRESIONES DE TRABAJO. B) REFLEXIONES CORRESPONDIENTES A LAS FASES DE Sn TETRAGONAL CENTRADO EN EL CUERPO Y SnO TETRAGONAL. ....	51
<b>FIGURA 23.</b> MORFOLOGÍA CARACTERIZADA POR MEB DE PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA, VARIANDO LAS PRESIONES DE TRABAJO. ....	52
<b>FIGURA 24.</b> MORFOLOGÍA CARACTERIZADA POR MFA DE PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA, VARIANDO LAS PRESIONES DE TRABAJO. ....	53
<b>FIGURA 25.</b> GRÁFICA DE RUGOSIDAD-PRESIÓN DE TRABAJO PARA LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA VARIANDO LAS PRESIONES DE TRABAJO. ....	54
<b>FIGURA 26.</b> PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA PARA LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON A) 10 W Y (B) 15 W DE POTENCIA PARA Sn. VARIANDO LAS PRESIONES DE TRABAJO. ....	55
<b>FIGURA 27.</b> ESPECTRO DE PL PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS CON A) 10 W DE POTENCIA PARA Sn B) 15 W DE POTENCIA PARA Sn, VARIANDO PRESIONES DE TRABAJO. ....	57
<b>FIGURA 28.</b> PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS (A) CON 10W DE POTENCIA PARA Sn, (B) CON 15W DE POTENCIA PARA Sn. VARIANDO PRESIONES DE TRABAJO.....	58

<b>FIGURA 29.</b> DECONVOLUCIÓN DE PL DE LA PELÍCULA B1.0 Y B8.0 DEPOSITADA CON 10W DE POTENCIA PARA Sn.	60
<b>FIGURA 30.</b> ESPECTRO DE PL EN EL RANGO DE 360 A 420 NM CORRESPONDIENTE A LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 15W DE POTENCIA PARA Sn VARIANDO PRESIONES DE TRABAJO.	61
<b>FIGURA 31.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 5 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE (A) LA FASE ZnO, (B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y (C) LA FASES ZTO. TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS.	63
<b>FIGURA 32.</b> DRX DE PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 5 W DE POTENCIA, TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS. B) REFLEXIONES CORRESPONDIENTES A LAS FASES DE SnO TETRAGONAL.	64
<b>FIGURA 33.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 10 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE A) LA FASE ZnO, B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y C) LA FASES ZTO. TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS.	65
<b>FIGURA 34.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 15 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE A) LA FASE ZnO, B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y C) PATRÓN DE LA FASES ZTO DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 15 W Y CON DOS HORAS DE TRATAMIENTO TÉRMICO.	67
<b>FIGURA 35.</b> MORFOLOGÍA CARACTERIZADA POR MEB DE PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA, TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS.	68
<b>FIGURA 36.</b> MORFOLOGÍA CARACTERIZADA POR MFA DE PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA, TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS.	69
<b>FIGURA 37.</b> GRÁFICA DE RUGOSIDAD-PRESIÓN DE TRABAJO PARA LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS.	70
<b>FIGURA 38.</b> PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO DEPOSITADAS CON A) 5 W DE POTENCIA, B) 10 W DE POTENCIA Y C) 15 W DE POTENCIA PARA Sn. TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE DOS HORAS.	71
<b>FIGURA 39.</b> ESPECTRO DE PL PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS CON (A) 5 W, B) 10W Y C) 15W DE POTENCIA PARA Sn. TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE DOS HORAS.	73
<b>FIGURA 40.</b> PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS CON (A) 5 W DE POTENCIA, B) 10W DE POTENCIA PARA Sn, (C) 15W DE POTENCIA PARA Sn. TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE DOS HORAS.	76
<b>FIGURA 41.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 5 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE (A) LA FASE ZnO, (B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y (C) LA FASES ZTO. TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE TRES HORAS.	77
<b>FIGURA 42.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 10 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE (A) LA FASE ZnO, (B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y (C) LA FASES ZTO. TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE TRES HORAS.	78
<b>FIGURA 43.</b> DRX DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 15 W DE POTENCIA PARA Sn, CORRESPONDIENTE A LAS REFLEXIONES DE (A) LA FASE ZnO, (B) LAS FASES DE SnO <sub>2</sub> Y (C) LA FASES ZTO. TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE TRES HORAS.	79
<b>FIGURA 44.</b> MORFOLOGÍA CARACTERIZADA POR MEB DE PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA, TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE TRES HORAS.	80
<b>FIGURA 45.</b> MORFOLOGÍA CARACTERIZADA POR MFA DE PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS A 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA, TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE TRES HORAS.	81
<b>FIGURA 46.</b> GRÁFICA DE RUGOSIDAD-PRESIÓN DE TRABAJO PARA LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 5, 10 Y 15 W DE POTENCIA TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE TRES HORAS.	82
<b>FIGURA 47.</b> PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO DEPOSITADAS CON A) 5 W DE POTENCIA, B) 10 W DE POTENCIA Y C) 15 W DE POTENCIA PARA Sn. TRATADAS TÉRMICAMENTE EN UN LAPSO DE TRES HORAS.	83
<b>FIGURA 48.</b> ESPECTRO DE PL PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS CON (A) 5 W, B) 10W Y C) 5W DE POTENCIA PARA Sn. TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE TRES HORAS.	84
<b>FIGURA 49.</b> PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS CON (A) 5 W DE POTENCIA, B) 10W DE POTENCIA PARA Sn, (C) 15W DE POTENCIA PARA Sn. TRATADAS TÉRMICAMENTE CON UN LAPSO DE TRES HORAS.	86
<b>FIGURA 50.</b> DRX DE PELÍCULAS DE ZTO A DIFERENTES TEMPERATURAS.	88
<b>FIGURA 51.</b> DRX DE PELÍCULAS DE ZTO A DIFERENTE MOLARIDAD.	89
<b>FIGURA 52.</b> DRX PARA PELÍCULAS DE ZTO A DIFERENTES PH.	90
<b>FIGURA 53.</b> DRX DE PELÍCULAS DE ZTO CON VARIACIÓN DE PH Y 60 CICLOS DE DEPÓSITO.	91
<b>FIGURA 54.</b> MEB PARA PELÍCULAS DE ZTO A DIFERENTES PH DE LA SOLUCIÓN CATIONICA.	92
<b>FIGURA 55.</b> ESPECTRO DE PL PARA PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS CON DIFERENTES PH EN LA SOLUCIÓN CATIONICA.	93
<b>FIGURA 56.</b> PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> DE PELÍCULAS DE ZTO DEPOSITADAS CON DIFERENTES PH EN LA SOLUCIÓN CATIONICA.	94



<b>FIGURA 57.</b> DRX DE PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS A DIFERENTES TIEMPOS DE ZN METÁLICO A) 3-ZTO, B) 6-ZTO Y C) 9-ZTO POR EL MÉTODO SPUTTERING. ....	96
<b>FIGURA 58.</b> MICROGRAFÍAS SEM DE A) 3-ZTO, B) 6-ZTO Y C) 9-ZTO. ....	97
<b>FIGURA 59.</b> A) ESPECTROSCOPIA DEL PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA Y B) GRÁFICA DE TAUC PARA PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO.....	99
<b>FIGURA 60.</b> ESPECTROS DE EMISIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA PARA LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO. ....	101
<b>FIGURA 61.</b> DECONVOLUCIÓN DE LAS EMISIONES DE 360 Y 380 NM DE PL PARA LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZTO. ....	102
<b>FIGURA 62.</b> EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA POR PRIMERA VEZ A) PARA LAS PELÍCULAS DELGAS DE ZTO Y B) POR SEGUNDA VEZ. ....	103

# Capítulo I

## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.

### 1.1 Problemática energética.

En la actualidad, la generación de energía depende de los combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo), los cuales son los principales emisores de gases de efecto invernadero y contribuyen al calentamiento global, tal es el caso del CO<sub>2</sub> el cual tiene un límite de emisión mensual de 395 a 410 ppm [1]. Sin embargo, el petróleo y el gas natural han llegado a representar cerca del 63% de la matriz energética primaria mundial y el carbón representa algo más del 25% de la misma. Por lo que, en la primera década del presente siglo, el 85% de las necesidades energéticas del mundo han sido cubiertas por combustibles fósiles. Esto indica que la demanda de energía seguirá aumentando producto de una economía mundial, impulsada por alcanzar cada vez más altos estándares de vida para una población en aumento [2].

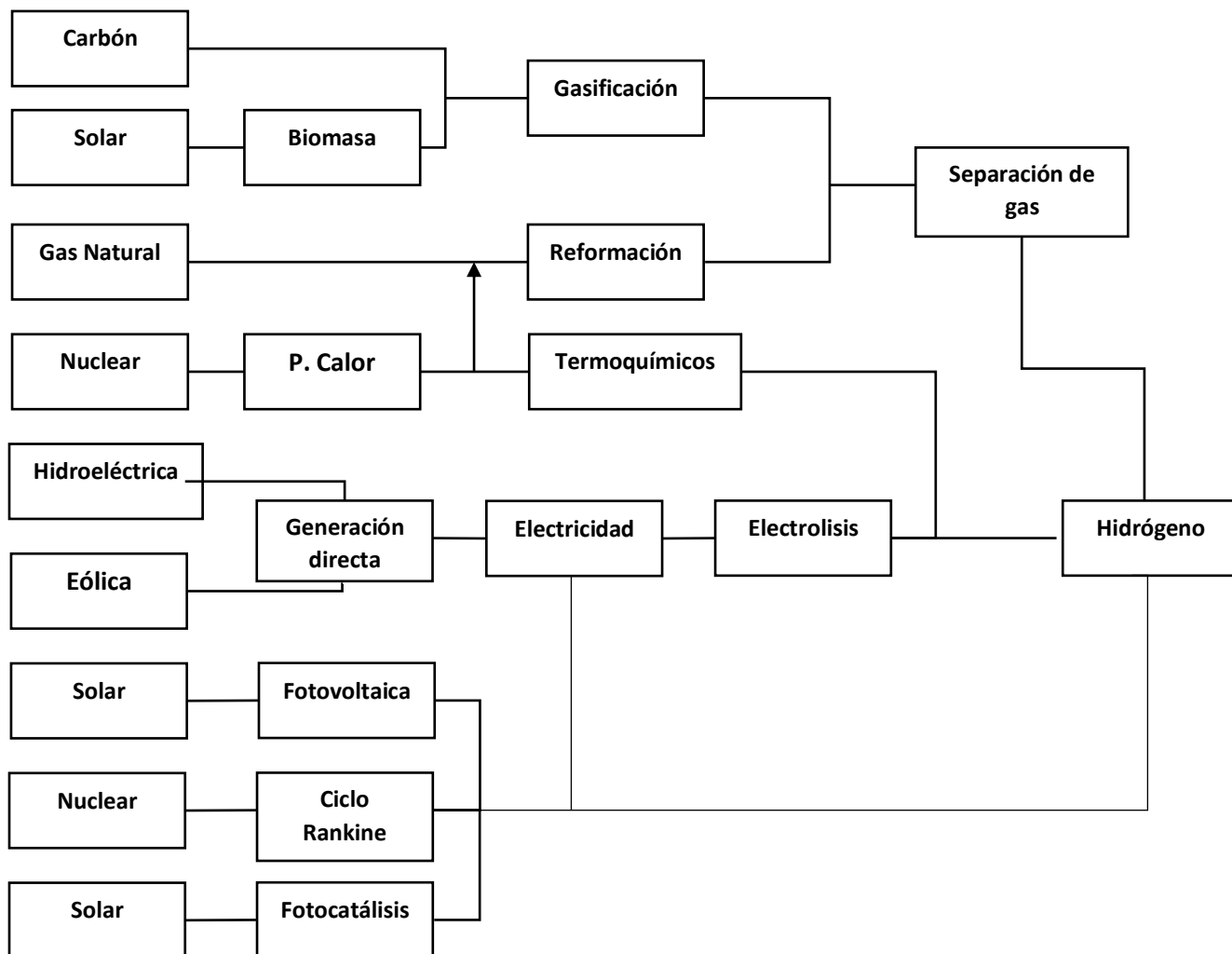
Investigaciones recientes han predicho que en las siguientes décadas el consumo de energía a nivel mundial se incrementará hasta en un 57% [3]. Por lo que, es necesaria la aplicación de fuentes renovables que cooperen en la producción, almacenamiento y distribución de energías, reduciendo el uso de combustibles fósiles. Dado que este cambio necesita de una colaboración organizada por parte de todos los países, México ha planteado en la Ley General de Cambio Climático, por medio de la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y la Comisión Reguladora de Energía (CRE) [2,3] iniciativas que promueven el uso de energías limpias, que permitan alcanzar una participación superior de éstas hasta en un 35% para el año 2024 y posteriormente aumentar un 8% durante cada sexenio. Sin embargo, la implementación de iniciativas para el uso de energías limpias trae consigo problemas asociados a la producción constante de energía limpia debido a factores como la dependencia climatológica, la cual está en función de las estaciones del año, así como de la ubicación geográfica, ya que de estos factores depende el desarrollo de los procesos. Para superar estas limitaciones, se puede almacenar la energía, producto de las fuentes renovables en vectores energéticos. Debido a que, los vectores energéticos tienen la característica de almacenar la energía generada proveniente de las fuentes renovables y tener la capacidad de regular la cantidad de energía a emitir implementando diferentes tecnologías [4].

Dentro de los vectores energéticos se encuentra el hidrógeno, el cual es una opción que está siendo analizada por la comunidad científica para acoplarse a las energías renovables dado que es un portador de energía [4,5]. Dado que, la energía química del hidrógeno almacenada en el enlace H-H puede convertirse directamente en electricidad sin la necesidad de emplear un ciclo termodinámico intermedio, lo cual hace posible disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> [6-8]. En contraste con lo anteriormente mencionado, el hidrógeno en este estado molecular (H<sub>2</sub>), es mayormente obtenido por medio de procesos que involucran métodos químicos, partiendo de compuesto que contengan hidrógeno como en los hidrocarburos o el agua [5].

## 1.2 Hidrógeno como vector energético.

El hidrógeno puede producirse por una gran variedad de métodos utilizando energías renovables y no renovables como fuentes primarias. En México, el mayor porcentaje de la producción de hidrógeno se lleva a cabo por medio de la reformación catalítica de hidrocarburos, procesos electrolíticos y diferentes métodos en los que se genera el hidrógeno como producto secundario de otros procesos químicos [6]. El Reformado de vapor o reformado catalítico de hidrocarburo ligero, como el gas natural, es una de las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno, sin embargo, requiere de una cantidad considerable de energía térmica haciendo este proceso no sostenible para el medio ambiente, ya que al consumir cantidades considerables de calor requiere del uso de hidrocarburos, generando CO<sub>2</sub> y aunque en menor cantidad metanol y monóxido de carbono [11,12].

Como se mencionó anteriormente, la implementación de energías renovables puede contribuir a la disminución de la contaminación y el uso de fuentes fósiles como energía. En la Figura 1 se muestran algunas de las fuentes primarias y métodos para obtener hidrógeno, basadas principalmente en la implementación de energías renovables. Una de las energías empleadas para la generación de hidrógeno es la energía Eólica, en la cual se utiliza el viento para propiciar el movimiento de una turbina y por ende generar energía eléctrica para llevarse a cabo la electrolisis y posteriormente generar hidrógeno. Por otro lado, la energía solar se puede utilizar en los procesos de gasificación y electrolisis para la obtención de hidrógeno, sin embargo, los procesos de gasificación producen ciertas cantidades de CO<sub>2</sub> por lo que no se consideran como energía limpia. Por otro lado, la fotocátalisis tiene la característica de generar hidrógeno por el proceso de electrolisis o generarlo directamente sin la necesidad de utilizar otro proceso.



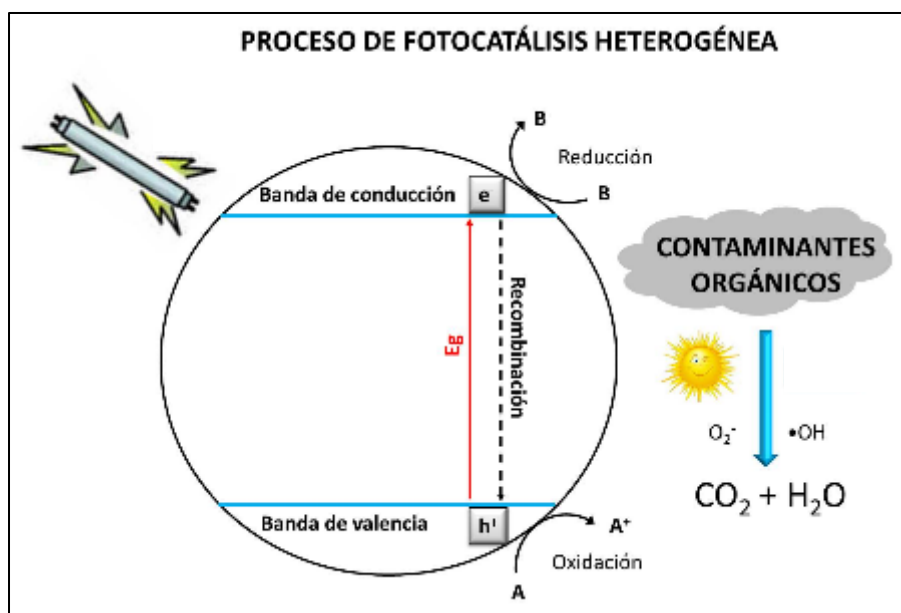
**Figura 1.** Fuentes de energía empleando tecnologías para la producción de hidrógeno.

Dado que la localización geográfica de México resulta ideal para el aprovechamiento de la energía solar, con una radiación diaria que excede los 5 kWh/m<sup>2</sup> y llega a los 8.5 kWh/m<sup>2</sup> en ciertas regiones [7], ésta se podría utilizar principalmente en procesos fotocatalíticos para la producción de hidrógeno. Los procesos fotocatalíticos han despertado gran interés para ser utilizados como un mecanismo sostenible que pueda producir energía limpia. Ya que el hidrógeno generado fotocatalíticamente, a partir de la separación de la molécula del agua utilizando la radiación solar ha dado resultados interesantes, como el cumplir con algunos objetivos de implementación de energía solar, trayendo consigo una gran cantidad de generación de conocimientos, desarrollo de tecnología y un marco económico más amplio. Así,

la implementación de la fotocatalisis no solo cumple con el aprovechamiento de la energía renovable, sino que se puede decir, que se hace un proceso sostenible.

### 1.3 Fotocatálisis.

La fotocatalisis en general, es un proceso que hace referencia a una reacción catalítica por medio de la absorción de luz solar mediante un semiconductor y una solución acuosa, la cual consiste en tres pasos principales, los cuales se ejemplifican en la Figura 2 [8]:



**Figura 2.** Mecanismos de procesos de oxidación y reducción en la superficie de un fotocatalizador.

- La absorción de fotones con energías que exceden el intervalo de banda del semiconductor, lo que lleva a la generación de pares de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ).
- La separación de carga seguida por la migración de estos portadores fotogenerados en las partículas semiconductoras.
- Las reacciones químicas en la superficie entre estos portadores, con los diversos compuestos (por ejemplo,  $H_2O$ ).

En donde, la cantidad total de hidrógeno generado se determina principalmente por el número de electrones excitados en la interfaz agua / fotocatalizador en la reducción de agua.

#### 1.4 Semiconductores fotocatalíticos.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de fotocátalisis se lleva a cabo utilizando principalmente materiales semiconductores, los cuales pueden ser tipo p y tipo n, teniendo la capacidad de generar pares hueco-electrón, que permiten realizar reducciones y oxidaciones (redox) superficiales. Investigaciones recientes han mostrado un mayor interés en la implementación de semiconductores tipo n para la producción de hidrógeno, ya que la estructura electrónica de bandas en donde existe un solapamiento de los orbitales atómicos y separación energética entre ellas, dan como resultado la reducción del  $H^+$  del agua. Los semiconductores cuentan con la banda de mayor energía ocupada por electrones (Banda de Valencia) y la de menor energía sin electrones (Banda de Conducción). El salto de energía entre ambas bandas se denomina “*band-gap*” o “banda de energía prohibida ( $E_g$ )”. Por lo general, un semiconductor tiene un *band gap* entre 1.5 eV y 4 eV [15,16].

Por otro lado, los semiconductores se pueden clasificar como óxidos metálicos, sulfuros no metálicos, nitruros metálicos y no metálico. Debido a su amplio intervalo de ancho de banda, los semiconductores pueden ser activados por irradiación de luz visible y luz UV [9].

La actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores depende de:

- La composición del medio de reacción.
- La adsorción de reactivos (por ejemplo,  $CO_2$  y  $H_2O$ ) en la superficie del semiconductor.
- El tipo de semiconductor y sus características cristalográficas / morfológicas.
- La capacidad del semiconductor para absorber la luz UV o visible.

Por tal motivo, los semiconductores han sido sintetizados por diferentes métodos y evaluados fotocatalíticamente para la generación de  $H_2$  y la degradación de compuestos orgánicos [17,18].

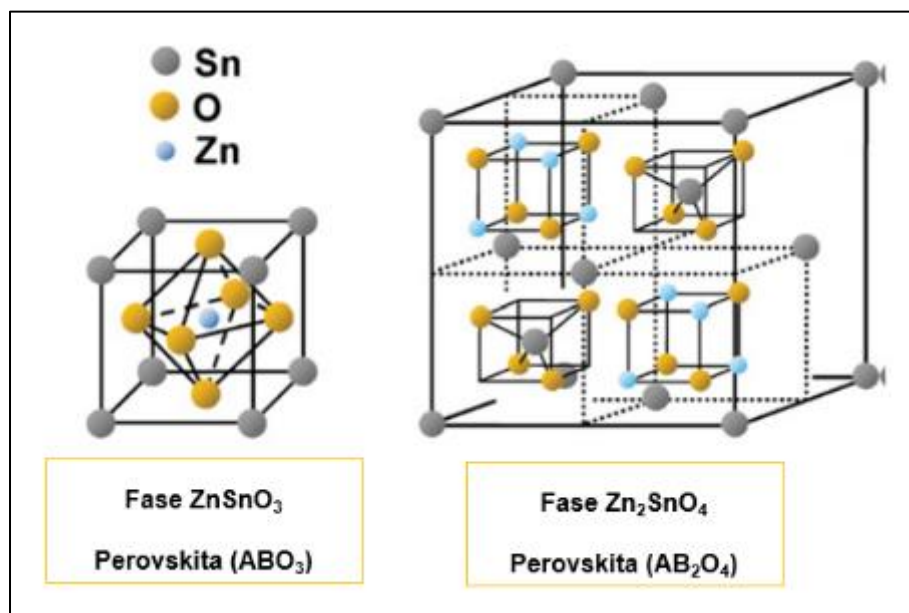
Dentro de los semiconductores más utilizados en los procesos fotocatalíticos, nos encontramos los óxidos semiconductores simples (óxidos II – VI y IV – VI), tales como  $ZnO$ ,  $TiO_2$ , etc. Los cuales son estables en algunas temperaturas y a diferentes valores de pH (6.2-6.9) [8]. Por otro lado, el valor del *band gap* de la mayoría de estos compuestos se encuentra entre 3.2 – 3.6 eV por lo que no pueden ser activados fácilmente bajo luz visible [19-25].

Investigaciones recientes han propuesto el uso de óxidos binario (II – IV – VI óxidos) como fotocatalizadores eficientes, ya que presenten diferentes estructuras cristalinas como las

perovskitas, espinela, etc. Estas estructuras dan a los materiales características como lo son un ancho de banda adecuado para llevar diferentes reacciones foto-inducidas, alta conductividad de electrones, etc. Adicionalmente estas estructuras contribuyen a que los semiconductores cuenten con propiedades ópticas que los hacen adecuados para su utilización en diferentes dispositivos fotovoltaicos [26-28].

#### 1.4.1 Estanato de zinc (ZTO).

Dentro de los óxidos ternarios se encuentra el estanato de zinc, también llamado ZTO. El cual tiene una gran movilidad electrónica, alta conductividad eléctrica y propiedades ópticas adecuadas que lo hacen apto para diferentes aplicaciones tales como celdas solares, sensores, electrodos para baterías y aplicaciones fotocatalíticas. Se ha reportado que el ZTO está integrado por dos fases las cuales son: la fase  $\text{ZnSnO}_3$  que se forma alrededor de los  $500^\circ\text{C}$  y tiene una estructura tipo Perovskita y la fase  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tipo Espinela inversa que se forma a temperaturas mayores de  $700^\circ\text{C}$  [29-31].



**Figura 3.** Estructuras cristalinas presentes en el ZTO.

En la búsqueda bibliográfica se ha encontrado que el ZTO se puede obtener como polvo o como película delgada. Las películas delgadas de ZTO han sido utilizadas principalmente en celdas solares, y en el área de la optoelectrónica como transistores o sensores de gases. Para ello,

diferentes autores han reportado la obtención de películas de ZTO por diferentes técnicas de depósito tales como: Sol gel, Rocío pirolítico, Evaporación térmica, Deposición atómica de capas, *Sputtering*, etc. Pero en la mayoría de las investigaciones son los polvos de ZTO los que han sido mayormente utilizados en la degradación de colorantes, tales como el azul de metileno, naranja de metilo e índigo carmín [32-35], y existen pocos reportes de la aplicación fotocatalítica del ZTO, en polvo y película delgada, para la producción de hidrógeno. En Tabla 1 se ejemplifica algunas de las principales investigaciones aplicando el ZTO a diferentes procesos fotocatalíticos, tanto en polvo como en película delgada [10].

**Tabla 1.** ZTO evaluado en actividad fotocatalítica.

Autor-año	Aplicación	Características	Observaciones	Ref.
<b>POLVOS</b>				
Nuñez 2016	Producción de hidrógeno.	Irradiado con lámpara de mercurio de 150 W.	La producción de H <sub>2</sub> (<1μmol) puede atribuirse a la alta tasa de recombinación de electrones y huecos fotogenerados y al introducir un cocatalizador como el Pt la actividad aumenta considerablemente.	[10]
Foletto 2010	Degradación de colorante <i>Direct Black 38</i> .	Irradiación de luz UV con lampara de mercurio de 150 W.	El óxido producido hizo posible un 55% de degradación en 6 horas del colorante.	[11]
Muhammad 2014	Degradación de azul de metileno.	Irradiado con una lámpara halógena de 275 W.	Las especies reactivas del O <sub>2</sub> degradan al 60% el azul de metileno.	[12]
Zhao	Degradación de azul de metileno.	Irradiado con lampara de mercurio de luz UV a 300 W.	La degradación del colorante (95%) es atribuida a los radicales hidroxilos y oxígenos.	
		Irradiado con lampara de		



2016	Degradación de naranja de metilo.	mercurio de luz UV a 300 W.	La degradación del colorante (70%) es atribuida a los radicales hidroxilos y oxígenos.	[13]
	Degradación de Rodamina B.	Irradiado con lampara de mercurio de luz UV a 300 W.	El colorante se degradó hasta en un 81%, lo que puede ser debido a los radicales hidroxilos y oxígenos.	
Hu 2017	Degradación de Rodamina B	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> dopado con Cu. Irradiación de luz visible con lampara de mercurio de 125 W.	Con la incorporación del Cu (2%), se generó una mayor cantidad de electrones y huecos, degradando hasta un 93% el contaminante.	[14]
A. R. Naupa 2010	Degradación de Naranja de metilo.	Irradiación con luz UV con lámpara de mercurio.	La incorporación del agente de sacrificio NaOH ayudó a efectuar hasta un 30% de la degradación del colorante.	[15]
<b>PELÍCULAS</b>				
YuBu 2013	Degradación de azul de metileno	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> dopado con Co. Irradiación con lampara Hg de 250 W.	La incorporación del Co (3%) contribuyó al aumento del tamaño de grano, lo cual aumenta la degradación de azul de metileno hasta un 25%.	[16]

Como se muestra en la tabla, la aplicación de este semiconductor como película delgada en procesos fotocatalíticos ha sido reportada en menor medida en comparación con los polvos. En este sentido, el ZTO ha sido utilizado principalmente en forma de polvos en la degradación de contaminantes orgánicos, tales como; Naranja de metilo, Rodamina B, *Dark 38* y principalmente en la degradación de azul de metileno [43,44]. Algunos autores indican que, para tener una alta eficiencia en los procesos fotocatalíticos de degradación, el ZTO debería de tener una baja recombinación de portadores fotogenerados [17]. En algunos casos también se reporta que estos fotocatalizadores tienen un tamaño de

partícula pequeño, dando como resultado un área de superficie mayor, lo cual contribuye a una menor recombinación [18]. Por otro lado, otros autores atribuyen que la alta actividad fotocatalítica, se debe al mecanismo de reacción que se genera cuando el semiconductor se encuentra en agua, generando que los huecos ( $h^+$ ) sean atrapados por los iones  $OH^-$  (de la ionización de  $H_2O$ ) en la superficie del catalizador. Con esto se pueden producir radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ) con alta capacidad de oxidación y una mayor reactividad. Mientras tanto, el resto de los electrones ( $e^-$ ) es absorbido por moléculas de  $O_2$ , las cuales son adheridas a la superficie de la muestra para formar los radicales de oxígeno ( $\cdot O_2^-$ ). Con todo esto, se puede decir que los electrones y huecos fotogenerados inducen una mayor concentración de radicales que promueven la degradación fotocatalítica de los colorantes [19].

Dado que el ZTO presenta un *band gap* amplio, utiliza el rango de la luz UV para generar el proceso fotocatalítico, por lo cual, algunas investigaciones han hecho uso de cocatalizadores como el cobre para mejorar así su actividad fotocatalítica, modificando el *band gap* e incluso cambiando la morfología y tamaño de grano, haciéndolo apto para trabajar bajo luz visible [48,49]. Como se mencionó anteriormente, se han encontrado pocas investigaciones en las cuales los polvos de ZTO se utilicen en la producción fotocatalítica de hidrógeno [10]. En donde, las investigaciones reportadas para esta aplicación sugieren que, si existe una alta recombinación entre los electrones y huecos fotogenerados, la producción total de hidrógeno tiende a disminuir. Si se compara la actividad del ZTO con otras muestras en las cuales adicional al ZTO también se tenga la presencia de cocatalizadores, se podrá observar que el empleo de éstos favorece la producción de hidrógeno [36,50]. Este comportamiento coincide con lo antes mencionado para la degradación de contaminantes.

Cabe destacar que el uso de películas delgadas de ZTO en diferentes procesos fotocatalíticos, tales como la producción de hidrógeno, así como la degradación de contaminantes orgánicos, es limitada.

### 1.5 Películas delgadas.

Como se ha mencionado, los polvos del ZTO han sido ampliamente utilizados en procesos fotocatalíticos, pero durante el proceso se han encontrado algunos inconvenientes como lo son [20]:

- La dificultad de separar los catalizadores inactivos.

- La dificultad de ser aplicados en un flujo continuo.
- La tendencia de las partículas a aglomerarse.

Es por esto por lo que el uso de películas delgadas en procesos fotocatalíticos, especialmente para la producción de hidrógeno ha comenzado a ser investigada ya que presenta diferentes ventajas sobre los polvos como [21]:

- La reutilización y recuperación del semiconductor.
- Una producción a mayor escala para los fotocatalizadores en forma de película.
- Fotocatalizadores inmovilizados durante el curso de las reacciones químicas.

Una película delgada es un arreglo nanoestructurado bidimensional que está en la escala de los nanómetros o incluso hasta algunos micrómetros. Las películas delgadas pueden tener diferentes propiedades estructurales, ópticas (transmisión, reflexión, absorción), mecánicas (dureza, resistencia a la abrasión, corrosión, penetración) y eléctricas (movilidad electrónica, resistividad, conductividad, etc.) [53-55]. Dependiendo de la aplicación que se le dé a la película delgada, ésta debe de contar con ciertas características, las cuales se pueden observar en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Características de las películas delgadas.

Requerimientos críticos de las películas delgadas				
Material (aplicación)	Pureza	Separación en la interfaz	Espesor	Uniformidad
Metal – contactos eléctricos	1:10 <sup>5</sup>	No	10 <sup>-5</sup> m	± 10 <sup>-7</sup> m
Aleaciones metálicas – Registro magnético.	1:10 <sup>5</sup>	No	10 <sup>-3</sup> m	± 10 <sup>-7</sup> m
Óxidos aislantes – Recubrimientos ópticos.	1:10 <sup>3</sup>	Media	10 <sup>-6</sup> m	± 10 <sup>-7</sup> m
Aislantes – espejos laser.	1:10 <sup>8</sup>	Alta	10 <sup>-7</sup> m	± 10 <sup>-9</sup> m
Silicio dopado – Circuitos integrados.	1:10 <sup>7</sup>	Alta	10 <sup>-7</sup> m	± 10 <sup>-9</sup> m
Compuestos semiconductores – Pozos cuánticos.	1:10 <sup>9</sup>	Alta	10 <sup>-8</sup> m	± 10 <sup>-10</sup> m

En relación con la Tabla 2, se puede decir, que las propiedades que presentan las películas delgadas dependen en gran medida del método de depósito. Por lo que, la selección de éste dependerá de las aplicaciones buscadas [55,56].

En la literatura se han reportado diferentes técnicas, tanto físicas como químicas para el depósito de películas delgadas de ZTO. En este trabajo se seleccionó un método físico, un método químico, y la combinación de ambos para el depósito de las películas, los cuales se describen a continuación.

## 1.6 Técnicas de depósito.

### 1.6.1 Método químico de depósito: Adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas (SILAR).

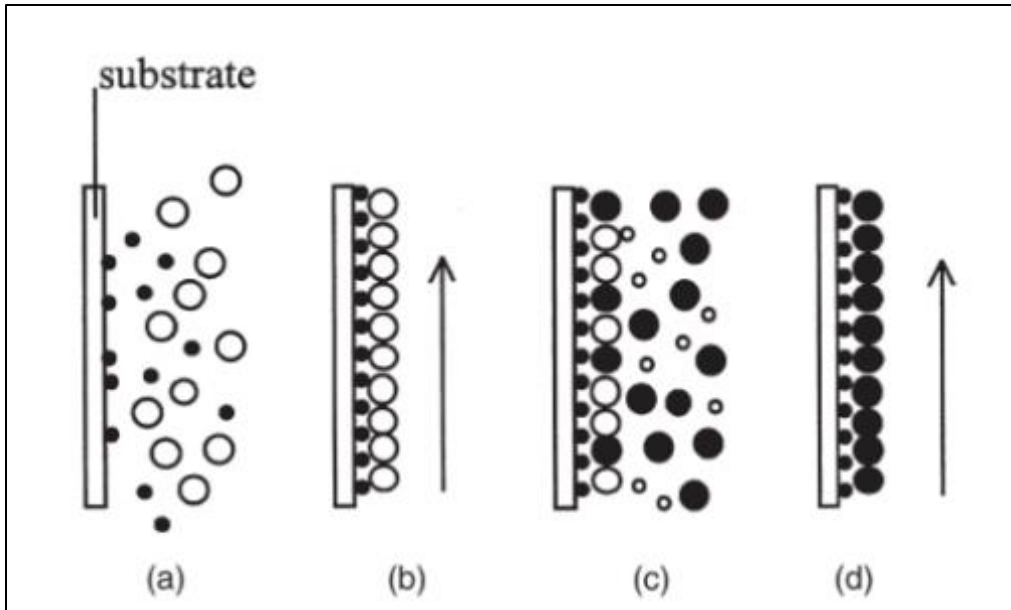
El proceso SILAR Figura 4 fue descrito por primera vez en 1985 por Y. F Nicolau. El cual consiste en una inmersión alternada del sustrato en una solución catiónica, y después en una solución que contiene los aniones del compuesto que se quiere crecer. El sustrato es enjuagado con agua desionizada después de cada inmersión para eliminar los cationes-aniones que no fueron adheridos [22].

Dentro de las ventajas del depósito de películas delgadas utilizando el método SILAR se encuentran las siguientes [23]:

- La posibilidad para crecer películas delgadas con buena calidad a una temperatura ambiente y presión normal.
- Los sistemas de vacío no son necesarios.
- El equipo para el depósito de películas delgadas es simple y económico.
- Se puede controlar el espesor de la película mediante el número de ciclos.

Por otra parte, también hay factores que afectan el crecimiento de las películas depositadas por el proceso SILAR como son [23]:

- Concentraciones de sales.
- El pH de la solución.
- Los contraiones de soluciones precursoras.
- La temperatura.

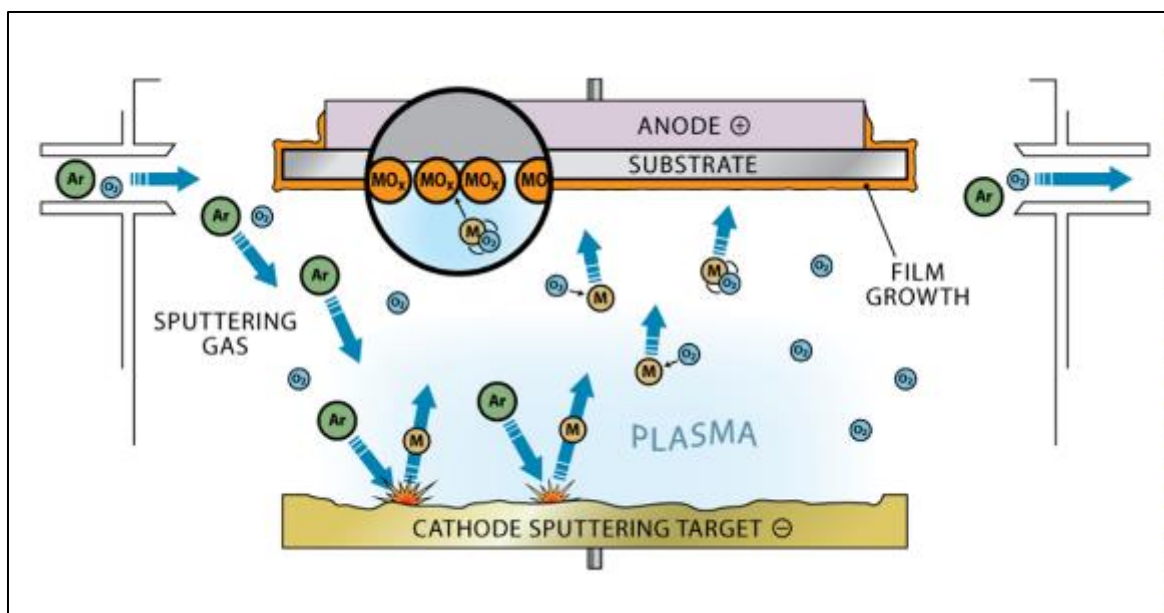


**Figura 4.** Vista esquemática del crecimiento de la película delgada durante un ciclo SILAR a) adsorción catiónica: anión catiónico; b) enjuague; c) catión aniónico reacción aniónica; y d) enjuague [22].

#### 1.6.2 Método físico de depósito: Pulverización catódica (*Sputtering*).

El método de pulverización catódica Figura 5 consiste en el depósito de un material utilizando altas presiones de vacío. El proceso se describe a continuación [24]:

- Los átomos de un gas inerte (usualmente argón) entran en una cámara de alto vacío.
- Los átomos del gas dentro de la cámara son ionizados, generando un plasma. El gas ionizado es acelerado a causa de un campo eléctrico hacia la superficie del material que queremos depositar, comúnmente llamado blanco o *target*. Causando el desprendimiento del material en el blanco y posteriormente ser depositados sobre el sustrato.



**Figura 5.** Esquema general del funcionamiento de la pulverización catódica [32].

Dependiendo del material a depositar es necesario el uso de diferentes fuentes de corriente, tales como [25]

- DC: Es la más simple, usada para blancos de material conductor como los metales ya que es fácil de controlar y un presenta un relativo bajo consumo de energía.
- RF: A diferencia de la DC, en este tipo de fuente se alterna la dirección del campo eléctrico a determinadas frecuencias para evitar la formación de cargas en el blanco.
- DC Pulsada: En ésta el blanco es bombardeado con intensos picos de voltaje para limpiar la cara del lanco y prevenir la creación de carga dieléctrica. Estos picos de voltaje que limpian el blanco son usualmente de frecuencias en el rango de 40 a 200 kHz.

Además, el método de *Sputtering* ofrece diferentes ventajas sobre otros métodos físicos de depósito que lo hacen propicio para ser utilizado en procesos a gran escala.

Dentro de las cuales, la técnica de *Sputtering* ha sido mayormente reportada posiblemente por las ventajas que presenta ante otros métodos de depósito (Tabla 3).

**Tabla 3.** Ventajas comparativas en el depósito por *Sputtering*.

Ventajas comparativas entre distintos métodos de deposición.			
Método	CVD	<i>Sputtering</i>	Evaporación
	Químico	Físico	Físico
Recubrimiento	Bueno	No ajustado	No ajustado
Temperatura (°C)	200-700	Baja	Baja
Partículas cargadas	No	Si	Si
Selectividad	Posible	No	No
Rendimiento	100	60	30

En la Tabla 4, se presentan las principales variables que definen las propiedades finales de las películas obtenidas durante el depósito por el método de *Sputtering*. Como se observa en la tabla, la presión de trabajo influye en la estructura de los materiales depositados. Mientras que, el uso de atmosferas oxidativas permite obtener compuestos estequiométricos. A demás la variación de la potencia utilizada durante el depósito define el espesor final de las películas.

**Tabla 4.** Variables para considerar en el método de *Sputtering*.

	Variable		
Depósito por <i>Sputtering</i>	Presión de trabajo	<b>Baja presión:</b> Las partículas no colisionan de manera significativa sobre el sustrato.	<b>A presiones altas:</b> colisiones con mayor impacto, por lo tanto, pueden elevar la temperatura en el proceso generando cambios en la estructura.
	Gases	En el proceso de <i>Sputtering</i> se utiliza regularmente argón porque es un gas más pesado que ayuda a la pulverización. Al ser el argón un <b>gas inerte</b> , éste no reacciona con los <i>targets</i> .	<b>Gases reactivos</b> que también se pueden utilizar, como el O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> los cuales pueden reaccionar con los blancos formando compuestos sin deficiencias de oxígeno.
	Tipo de <i>target</i>	<i>Targets metálicos</i> se depositan por fuentes DC.	<i>Targets cerámicos</i> son depositados por una fuente RF.
	Potencias	Definen la tasa de crecimiento de las películas. La potencia utilizada depende del tipo de <i>target</i> .	

De acuerdo con algunos autores, se presentan las condiciones (antes mencionadas) más utilizadas para el depósito de películas por el método de depósito de *Sputtering*. Las cuales se pueden ver en la Tabla 5. Se observa que para formar el compuesto ZTO se pueden utilizar diferentes tipos de blancos (*targets*). Así mismo es posible emplear sustratos de diferente naturaleza (cuarzo, vidrio, ITO, etc.) los cuales pueden ser calentados durante el depósito o pueden ser empleados en tratamientos térmicos posteriores. También se pueden utilizar diferentes tipos de fuentes para pulverizar los *targets*, además el uso de atmosferas inertes y oxidativas.

**Tabla 5.** Condiciones más utilizadas para el depósito de películas por el método de depósito de *Sputtering*.

Año Autor	Target	Sustrato	Fuente	Gas	Presión (mTorr)	T. T.
1998 Yasushi Yamada	Metálico de Zn: Sn y Sb (0.55 molar %)	Alúmina	RF	O <sub>2</sub> – Ar (1: 3).	5	1000°C x 1 hora, atmosfera de aire.
2002 D. L. Young	Cerámico ZTO	Vidrio Corning 7059 a 650°C	RF 200 W	O <sub>2</sub> – Ar (1: 3).	----	----
2007 J. H. Ko.	ZnO y SnO <sub>2</sub> , Sn (16-89%)	Vidrio sodio y cal, Sin calentamiento	RF ZnO 40 W SnO <sub>2</sub> 38 W	Ar y O <sub>2</sub> -Ar	0.975	----
2008 M. V. Nikolić	Cerámico ZTO	Vidrio Silicio a 400°C	RF 200 W	Ar	15.00	700°C x 1 hora, atmosfera de aire.
2009 Yasushi Sato	Cerámico ZTO (Zn:Sn=2:1)	Cuarzo a 800°C	RF 50 W	H <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> / (Ar + H <sub>2</sub> )]	1.87	----
2013 Ik-Jae Lee	Cerámico ZTO	Vidrio (500°C - 750°C)	RF 40 W	Ar	9.75	----
2016 Yuki Nakanishi	Metálico Zn-Sn, Sn (5, 7, 15 o 50%)	Silicato de sosa-cal.	Magnetron	O <sub>2</sub>	0.375	----
2018 Ik-Jae Lee	ZnO: SnO <sub>2</sub> (100:0, 99:1, 95:5, 90:10 y 70:30)	Cuarzo a 350°C	RF 150 W	Ar	9.75	----



2015 R. A. Mereu	Cerámico ZnO-SnO <sub>2</sub>	Vidrio sodio y cal, Sin calentamiento.	RF 100 W	----	2250	400°C, 10 °C x min, atmosfera de aire
2015- R. A. Mereu	Metálico Zn-Sn (5.7 min - 1.7 min)	Vidrio silicio, Sin calentamiento	RF 100 W	----	4500	250 - 400°C, atmosfera de aire

### 1.6.3 Técnica de depósito superficie dúplex.

La combinación de la pulverización catódica con otras técnicas de depósito (técnicas químicas) o modificación de la superficie, son llamadas "procesos de ingeniería de superficie de dúplex", ya que implican la aplicación secuencial de dos (o más) tecnologías de superficie para producir un compuesto con propiedades combinadas que no se pueden obtener a través de cualquier tecnología de superficie individual. La ingeniería dúplex tiene el objetivo de complementar y reforzar el proceso entre ellos, por lo que sirve como tratamiento previo o posterior, y las propiedades resultantes se relacionan principalmente con la mejora del rendimiento del material. La ingeniería de superficie dúplex o método superficial dúplex puede dividirse en dos grupos generales [59,61]:

- Tipo I: dos procesos individuales que se complementan entre sí para combinarse.
- Tipo II: un proceso complementa y refuerza el otro, por lo tanto, sirve como pre o post tratamiento, dando como resultado las propiedades finales de los materiales, las cuales se relacionan con el proceso.

### 1.7 Justificación.

En la actualidad, la tendencia de la población es migrar de zonas rurales a zonas urbanas, este movimiento trae consigo el incremento en el uso de recursos para ejecutar actividades de la vida diaria. Uno de esos recursos es la energía, la cual mayormente se produce empleando combustibles fósiles que generan gases de efecto invernadero contribuyendo al cambio climático.

A nivel mundial, se ha dado a conocer la necesidad de frenar el cambio climático, señalando el reducir los gases de efecto invernadero como una de la posible vía de acción. Para esto, la comunidad internacional se ha visto en la necesidad de proponer iniciativas que permitan generar energía partiendo de procesos amigables con el planeta, por tal motivo, las

investigaciones científicas han propuesto el hidrógeno como vector energético, usando fuentes renovables acopladas con tecnologías que permitan un desarrollo sostenible a nivel social.

El hidrógeno puede generarse por diversas técnicas químicas, una de ellas es la fotocatálisis, la cual no genera derivados nocivos para el planeta y puede utilizar la energía solar para irradiar un semiconductor y generar el proceso par hueco-electrón. Por tal razón, el semiconductor tiene un rol muy importante en el proceso fotocatalítico ya que dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas logrará favorecer la producción de hidrógeno. Por tal motivo, las investigaciones científicas tienden al desarrollo de nuevos materiales semiconductores, para lograr una alta eficiencia en el proceso de la fotocatálisis. A fin de emplear materiales semiconductores que soporten las condiciones en las que se lleva la producción fotocatalítica de hidrógeno, se han empleado los óxidos semiconductores binarios que presentan buenas propiedades ópticas y eléctricas como una alta movilidad de electrones, alta conductividad eléctrica, ser transparente en la región visible.

Es por eso por lo que, en este trabajo, se obtuvo el Estanato de zinc (ZTO) por los métodos físicos (*Sputtering*) y depósito químico (SILAR) aunados al depósito por combinación de ambos métodos llamado Superficial dúplex. Todas las películas delgadas fueron caracterizadas para conocer cuáles eran las propiedades fisicoquímicas que ayuden o no a producir hidrógeno por el proceso fotocatalítico.

### 1.8 Hipótesis.

La variación de la presión y la potencia durante el depósito de zinc y estaño por la técnica de *Sputtering*, permitirán la obtención de películas delgadas de ZTO (Zn-Sn-O). Variando todas estas condiciones, las propiedades ópticas y estructurales influenciarán la capacidad de las películas para producir hidrógeno bajo luz UV. De igual manera, esta técnica, se podrá complementar con otros métodos de depósito como es el SILAR, para modificar las propiedades fisicoquímicas de las películas de ZTO e influir con ello en su actividad fotocatalítica.

## 1.9 Objetivos.

### 1.9.1 Objetivo general.

Obtener películas delgadas de ZTO (Zn-Sn-O), empleando técnicas de depósito como son SILAR, *Sputtering* y método superficial dúplex (*Sputtering* + SILAR), las cuales presentarán actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno a partir de agua y luz UV.

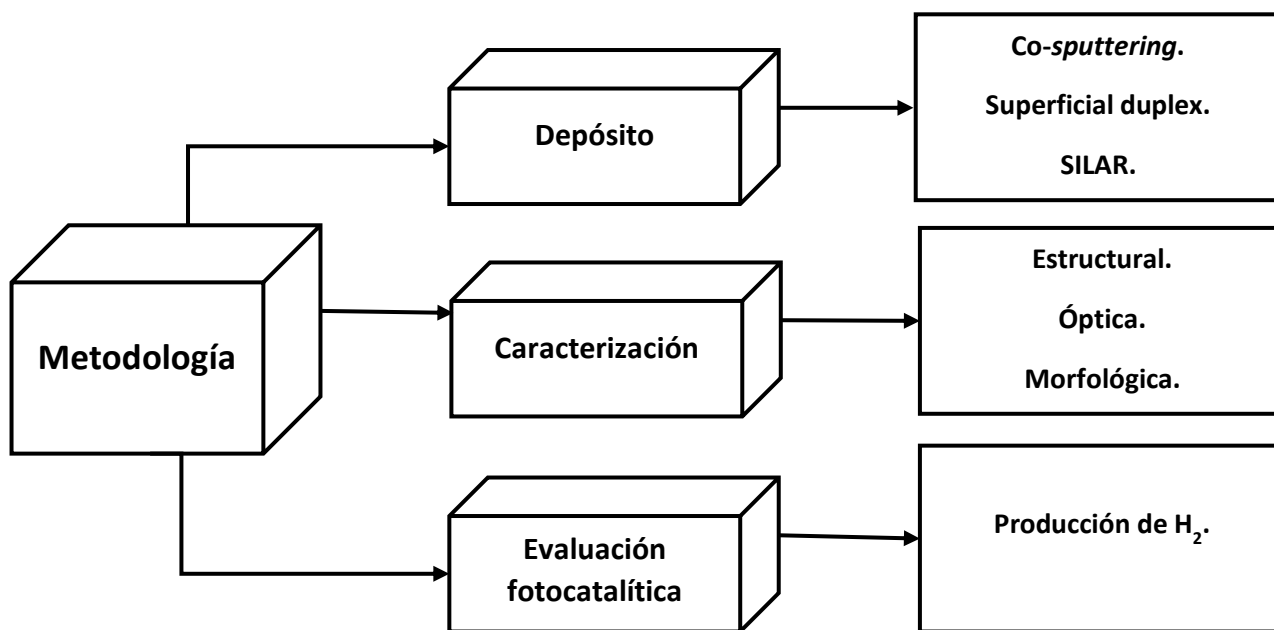
### 1.9.2 Objetivos específicos.

- Establecer las mejores condiciones de síntesis para obtener las películas delgadas de ZTO en los diferentes métodos de depósito (SILAR y *Sputtering*).
- Identificar las fases presentes en las películas delgadas de ZTO depositadas sobre sustratos de vidrio utilizando DRX, para conocer estructura cristalina.
- Conocer la morfología y rugosidad de las películas depositadas, empleando Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.
- Estudiar las propiedades ópticas de las películas utilizando diferentes técnicas de espectroscopía, tales como, UV-Vis, fotoluminiscencia.
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de cada una de las películas depositadas en la producción de hidrógeno.
- Correlacionar las propiedades físicas y químicas de las películas depositadas con la actividad presentada en el proceso fotocatalítico de generación de H<sub>2</sub>.

## Capítulo II

### 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe la metodología experimental para el depósito de las películas delgadas de ZTO. Además, se describen las técnicas de caracterización mediante las cuales se realiza el estudio de las propiedades físicas y químicas de las películas. Adicionalmente, se muestra la metodología para la evaluación fotocatalítica de las películas en la producción de hidrógeno. En la Figura 6 se presenta un resumen de la metodología utilizada en este trabajo.



**Figura 6.** Resumen de la metodología de las películas delgadas de ZTO.

#### 2.1 Depósito de películas de ZTO por el método *Sputtering*.

Las películas delgadas de ZTO fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, empleando un equipo de *Sputtering* de la marca Intercovamex H<sub>2</sub>. Donde fueron utilizados *targets* metálicos de Zn (99%) y Sn (99%), los cuales fueron devastados utilizando una fuente RF y DC, respectivamente. El depósito de películas delgadas por el método de *Sputtering* necesita presiones de altos vacíos en la cámara de depósito, en este caso el vacío utilizado fue de  $5.0 \times 10^{-6}$  mTorr, empleando una bomba turbo-molecular. Posteriormente se dejó entrar Argón como

gas de arrastre en la cámara. Antes de efectuar el depósito se hizo un pre-*Sputtering* de 5 minutos para eliminar la contaminación superficial que pueda tener el *target*. Con la finalidad de conocer las condiciones ideales para efectuar el depósito de las películas delgadas de ZTO, se realizó el estudio de algunas variables, tales como: presión de trabajo y potencia de depósito de los metales, las cuales se presentan en la Tabla 6. Para el estudio de la presión de trabajo, se tomará como referencia la presión de  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr la cual ya ha sido reportada en la obtención de las mejores condiciones de depósito para las películas de ZnO por *Sputtering* [23,62]. Así mismo, en la tabla las películas depositadas serán nombradas con los acrónimos A, B y C para las potencias de Sn de 5, 10 y 15W, respectivamente. Mientras que, el número siguiente a la letra (acrónimo) establece la presión de trabajo utilizada en el depósito. Por lo que, a lo largo del documento nos referiremos a las muestras con dichos acrónimos.

**Tabla 6** Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de ZTO.

Metodología											
Muestra (acrónimo)	Presión de trabajo	Potencia (W)		Muestra (acrónimo)	Presión de trabajo	Potencia (W)		Muestra (acrónimo)	Presión de trabajo	Potencia (W)	
	(mTorr)	Sn	Zn			Sn	Zn		(mTorr)	Sn	Zn
A 1.6	$1.6 \times 10^{-2}$	5	60	B 1.6	$1.6 \times 10^{-2}$	10	60	C 1.6	$1.6 \times 10^{-2}$	15	60
A 1.0	$1.0 \times 10^{-2}$			B 1.0	$1.0 \times 10^{-2}$			C 1.0	$1.0 \times 10^{-2}$		
A 8.0	$8.0 \times 10^{-3}$			B 8.0	$8.0 \times 10^{-3}$			C 8.0	$8.0 \times 10^{-3}$		
A 6.3	$6.3 \times 10^{-3}$			B 6.3	$6.3 \times 10^{-3}$			C 6.3	$6.3 \times 10^{-3}$		

Todas estas películas serán tratadas térmicamente por un tiempo de una, dos y tres horas. En la

Tabla 7, se menciona el acrónimo utilizado para las películas con estos intervalos de tiempo. Estos resultados también serán discutidos en el documento.

**Tabla 7** Condiciones de depósito para películas tratadas térmicamente a dos y tres horas.

Muestra	Tratamiento térmico/tiempo	Muestra	Tratamiento térmico/tiempo	Presión (mTorr)	Potencia	
					Zn (Watts)	Sn (Watts)
A 1.6-2	500°C/ 2 horas	A 1.6-3	500°C/ 3 horas	$1.6 \times 10^{-2}$	60	5
B 1.6-2		B 1.6-3				10
C 1.6-2		C 1.6-3				15
A 1.0-2		A 1.0-3		$1.0 \times 10^{-2}$	60	5
B 1.0-2		B 1.0-3				10
C 1.0-2		C 1.0-3				15
A 8.0-2		A 8.0-3		$8.0 \times 10^{-3}$	60	5
B 8.0-2		B 8.0-3				10
C 8.0-2		C 8.0-3				15
A 6.3-2		A 6.3-3		$6.3 \times 10^{-3}$	60	5
B 6.3-2		B 6.3-3				10
C 6.3-2		C 6.3-3				15

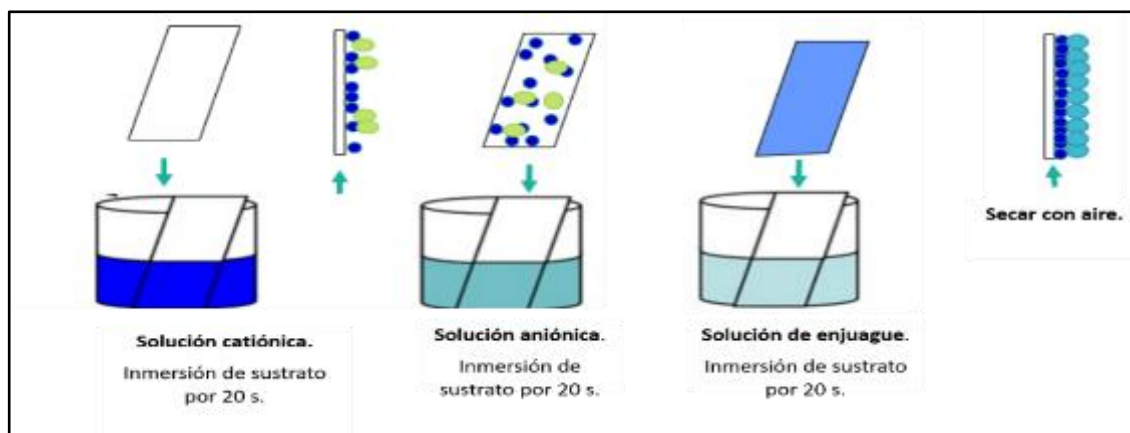
## 2.2 Depósito de películas delgadas de ZTO por el método SILAR.

En la Figura 7, se presenta la metodología a seguir para el depósito de películas delgadas de ZTO por el método SILAR. Para la obtención de las películas se emplearon como precursores: Sales de zinc y estaño tales como cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), las cuales sirvieron como fuente catiónica en este experimento. Además, se utilizó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como agente acomplejante, ya que al estar en contacto

con las sales de zinc y estaño forma complejos que ayuda a formar el compuesto. Los sustratos utilizados fueron vidrios de borosilicato.

El depósito de las películas delgadas de ZTO por el método SILAR, se llevó a cabo de la siguiente manera:

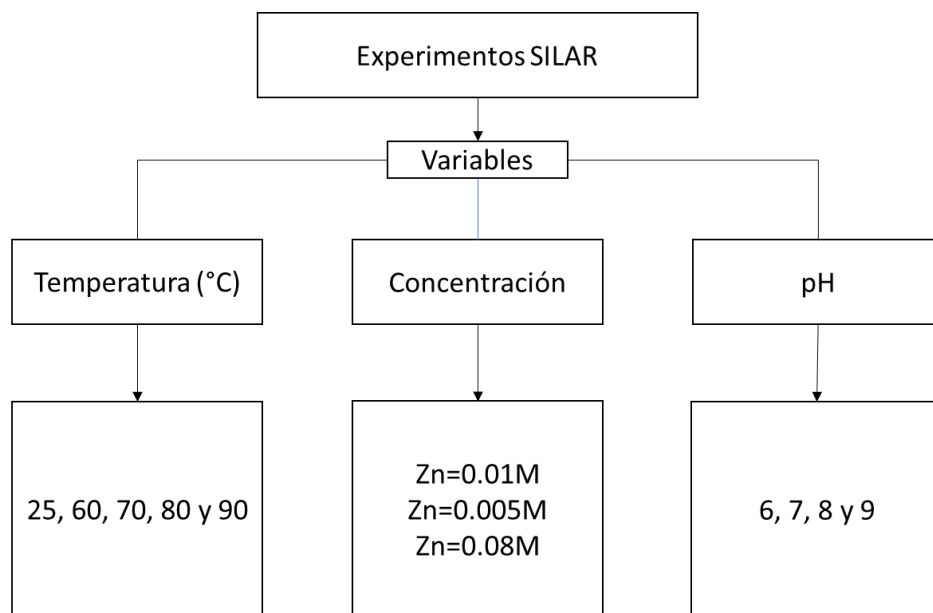
- En una solución catiónica a temperatura ambiente, se sumerge un sustrato de vidrio por un tiempo de 20 segundos. En este paso, los cationes se adhieren al sustrato para posteriormente formar el ZTO.
- El sustrato, se sumerge en agua desionizada, la cual sirve para quitar los cationes que no hayan estado bien adheridos sobre la superficie del sustrato.
- Finalmente, el sustrato se sumerge durante 20 segundos en agua desionizada a diferente temperatura (25 – 80°C). Los oxígenos proporcionados por el agua actúan como fuente aniónica para formar el compuesto. Por otro lado, la temperatura ayuda a mejorar la obtención del compuesto sin necesidad de un tratamiento térmico posterior.



*Figura 7. Método SILAR para depósito de ZTO.*

### 2.2.1 Obtención de películas delgadas de ZTO variando las condiciones de depósito.

En la Figura 8 se describen las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos por el método SILAR. Basados en la revisión bibliográfica, en estos experimentos se planteó el modificar la temperatura de depósito, las concentraciones de los precursores y el pH de la solución. Esto con la finalidad de poder obtener las condiciones ideales para el crecimiento de las películas de ZTO.



**Figura 8.** Diagrama de condiciones para depósito de películas delgadas de ZTO por SILAR.

### 2.2.2 Depósito de películas delgadas de $\text{SnO}_2$ por SILAR.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de las películas de ZTO, se propuso depositar el  $\text{SnO}_2$  por el método SILAR. Posteriormente esta película fue utilizada para el depósito de Zn metálico por el método de *Sputtering*, y así emplear una metodología en la cual se combinen ambos métodos la cual será descrita en la siguiente sección.

Un ciclo de depósito de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  por el método de SILAR, consiste en:

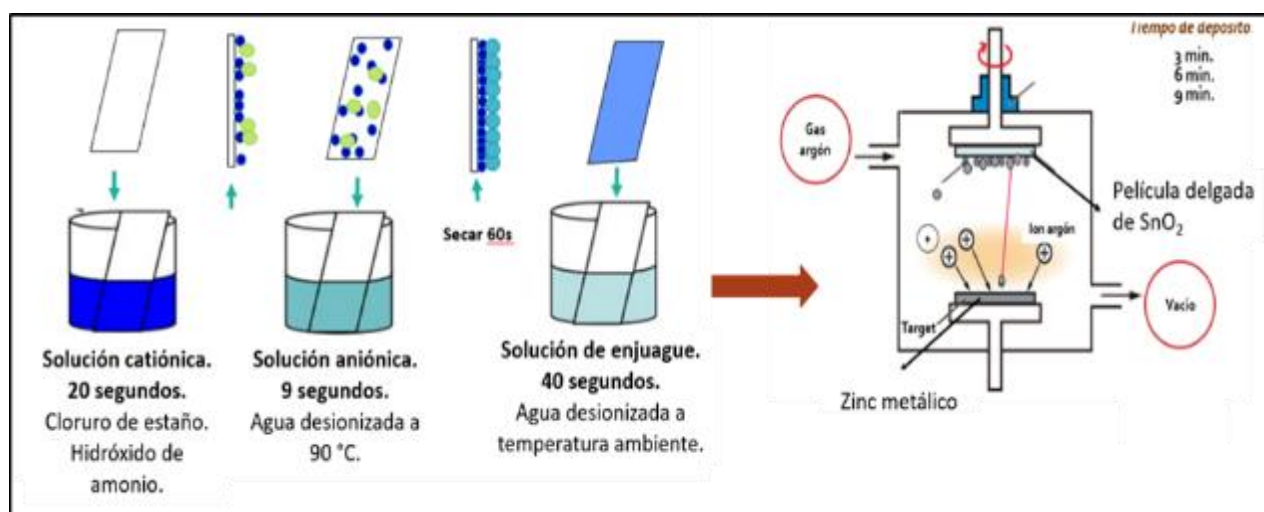
- Sumergir el sustrato de vidrio en una solución catiónica por un tiempo de 20 segundos. En este paso, los cationes se adhieren al sustrato para hacer crecer el  $\text{SnO}_2$ .
- Sumergir el sustrato en la solución aniónica por un lapso de 7 segundos, y es aquí donde los aniones formarán el compuesto. Para este caso se utiliza agua desionizada como solución aniónica a  $90^\circ\text{C}$ .
- Secar con aire.
- Sumergir el sustrato por un lapso de 40 segundos en agua desionizada para eliminar el exceso de  $\text{SnO}_2$ . En este experimento se realizaron 30 ciclos de depósito.



### 2.3 Depósito de películas de ZTO por el método Superficie Dúplex.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los materiales, se pueden combinar diferentes técnicas de depósito de películas delgadas. Tal es el caso del método de superficie dúplex, que es la combinación de la técnica de *Sputtering* con otras técnicas de depósito. En este trabajo, elegimos la combinación de la técnica de *Sputtering* (método de depósito físico) y el método SILAR (método de depósito químico) para la evaluación e implementación del método de superficie dúplex para el crecimiento de películas delgadas del ZTO.

En la Figura 9 se presenta la metodología para realizar el depósito de películas de ZTO por el método superficial dúplex. El cual consiste, en este caso, en el depósito de las películas de  $\text{SnO}_2$  por el método SILAR y el depósito de las películas de Zn metálico por el método de *Sputtering*.



**Figura 9.** Especificaciones para el depósito de películas de ZTO por el método superficial dúplex.

#### 2.3.1 Variación de tiempo de depósito para Zn metálico.

Para completar el método superficial dúplex es necesario realizar el depósito de zinc metálico por el método de *Sputtering* sobre la película de  $\text{SnO}_2$ . El crecimiento de zinc metálico por el método de *Sputtering* se llevó a cabo variando el tiempo de depósito sobre las películas de  $\text{SnO}_2$ , teniendo así las muestras de 3, 6 y 9 minutos de depósito. La variación del tiempo de depósito se realizó con el propósito de conocer las condiciones en las cuales se tenga una buena difusión del zinc metálico entre las capas de  $\text{SnO}_2$ .

En el método de depósito por *Sputtering*, al tener una alta presión de vacío se introduce gas argón, el cual se ioniza, provocando el bombardeo del *target* de zinc metálico. El proceso de bombardeo provoca la pulverización catódica de los átomos del blanco que posteriormente se depositan sobre el sustrato de la película delgada de SnO<sub>2</sub>. Después del depósito de la película delgada del ZTO por el método superficial dúplex, se llevaron las muestras a tratamiento térmico, con una temperatura de 400°C por un lapso de 30 minutos.

#### 2.4 Caracterización de películas delgadas de ZTO.

Las películas delgadas de ZTO depositadas por los métodos SILAR, Superficial dúplex y Co *Sputtering* fueron caracterizados mediante diferentes técnicas que permitan conocer sus propiedades ópticas, morfológicas y de cristalinidad. Para esto, se emplearon técnicas como espectroscopia de UV-vis, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de fotoluminiscencia.

##### 2.4.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos-X permite determinar la estructura atómica de las películas delgadas. En el caso de las películas delgadas se debe aplicar la geometría de ángulo rasante, donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis mientras que el detector se mueve alrededor de la muestra. El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos X se incremente significativamente, de tal forma, que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato.

En la configuración de difracción de rayos X de haz rasante, las reflexiones con distintos ángulos  $\Theta_{hkl}$  son producidas por planos de red que no necesariamente son paralelos con la superficie de la película o paralelos entre sí. De tal modo que, al graficar la intensidad en función de  $2\Theta$ . Se encuentra que las posiciones de las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones angulares similares a las obtenidas en un patrón medido en configuración simétrica [26].

##### 2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre

topografía, composición y estructura. En un microscopio electrónico de barrido la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. A medida que el haz explora la muestra de esta manera la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante para posteriormente ser visualizada en un monitor [27]. Para la caracterización morfológica de las películas delgadas de ZTO se empleó el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6490LV, en el cual se colocó la película delgada sobre cinta de carbón y posteriormente fue recubierta con una película de oro para mejorar su conductividad, tomándose muestras de la morfología en diferentes zonas.

#### 2.4.3 Microscopía de Fuerza atómica.

Esta técnica consiste en que la superficie sea analizada por medio de la interacción entre una punta móvil y la superficie de la película delgada. En particular, durante el análisis de Microscopía de fuerza atómica (MFA), la punta es iluminada por un láser y la información es obtenida mediante la detección de cambios en la reflexión del láser, originados por el movimiento vertical de la punta, mientras se desplaza a través de las diferentes morfologías. Debido a que las dimensiones de la punta se encuentran en el nivel de los nanómetros, la MFA es capaz de producir imágenes mucho más finas que las obtenidas por MEB. Además, permite obtener información acerca de la rugosidad, lo cual es una manera cuantitativa de analizar la estructura y el área superficial. Por lo que esta técnica resulta muy útil en la evaluación de las características y dimensiones de una película.

#### 2.4.4 Espectroscopia de UV-vis.

La espectroscopia UV-Visible se emplea para conocer las propiedades ópticas de los semiconductores, así como el ancho de banda ( $E_g$ ). Se realiza haciendo incidir un haz de luz hacia la muestra de película delgada. El haz de luz se barre en una longitud de onda ( $\lambda$ ) del espectro electromagnético que abarca desde la región ultravioleta (190 - 400 nm), pasando por la región visible (400 a 750 nm) y el cercano infrarrojo (750 a 1100 nm). La luz que se transmite a través de la muestra se registra en un detector y se puede desplegar en porcentaje de transmitancia (%) o absorbancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) [28].

En este trabajo, se caracterizaron las películas delgadas por espectroscopia de Uv-vis Cary 5000 UV-Vis-NIR utilizando una la longitud de onda de 300 a 800 nm para establecer la

transmitancia de las películas delgadas. El valor de la banda óptica ( $E_g$ ) se determinó utilizando la relación Tauc, donde el borde de absorción, la variación de  $\alpha$  con la energía del fotón ( $h\nu$ ) sigue la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - E_g)$$

donde A es el parámetro de borde ancho y  $E_g$  el ancho óptico prohibido. Los valores de  $E_g$  se obtienen al graficar  $(\alpha h\nu)^r$  versus  $h\nu$ , con  $r = 2$  para una transición. Extrapolando en la región lineal con  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , el intercepto horizontal produce el valor de  $E_g$ . Después de graficar estos valores, se traza una línea recta perpendicular a la señal de la energía del fotón versus el coeficiente de absorción (valores graficados) interceptando en el eje X.

#### 2.4.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia.

La espectroscopia de fotoluminiscencia es generalmente adoptada para investigar los procesos de recombinación radiactiva (emisión), debido a los excitones, defectos, y niveles de impurezas en los semiconductores. La técnica de fotoluminiscencia es una herramienta poderosa por su alta sensibilidad y resolución espacial [29]. La caracterización de las películas delgadas de ZTO fue realizada utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia Agilent Cary Eclipse con una excitación de 360 nm.

#### 2.5 Evaluación fotocatalítica de hidrógeno.

La evaluación fotocatalítica de  $H_2$  se realizó utilizando un reactor tipo Batch con un volumen de 200 ml de agua desionizada. Las películas delgadas de ZTO, fueron colocadas dentro del reactor e iluminadas con una lámpara UV de 254 nm. La evaluación del comportamiento fotocatalítico se llevó a cabo por 3 horas utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 con un detector de conductividad térmica (TCD) cada 30 minutos. Se tomaron muestras del proceso cada 30 minutos para ver el funcionamiento de las películas delgadas ZTO en la reacción fotocatalítica. La Figura 10 muestra la producción de  $H_2$  de cada una de las películas de ZTO.



**Figura 10.** Producción fotocatalítico con películas delgadas de ZTO.

## Capítulo III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Películas delgadas de ZTO depositas por el método *Sputtering*.

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos de la caracterización realizada a las películas delgadas de ZTO depositadas por el método de *Sputtering*, y que corresponden a cada uno de los experimentos que se enlistan a continuación; los cuales fueron previamente descritos en la Sección 2.1.1.:

3.1.1 Variación de la presión de trabajo durante el depósito.

3.1.2 Variación de potencias para uno de los metales utilizados.

3.1.3 Variación de tiempo de resiliencia durante el tratamiento térmico.

Así mismo, se evaluó la eficiencia fotocatalítica de las películas de ZTO en la producción de hidrógeno. Los resultados se describen a continuación.

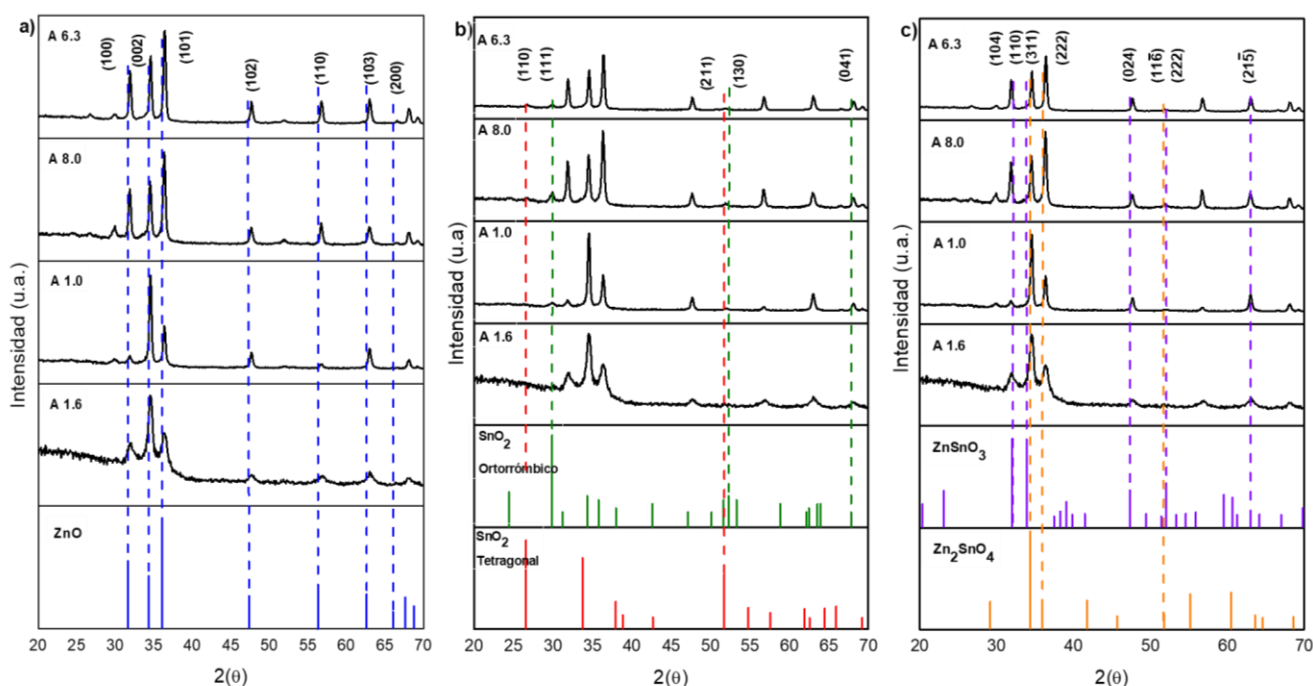
##### 3.1.1 Variación de la presión de trabajo durante el depósito.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados obtenidos para las películas depositadas utilizando una potencia de 5 W de Sn. Así mismo los experimentos se realizaron variando las presiones de trabajo en cada uno de los depósitos.

###### 3.1.1.1 Difracción de Rayos X.

En la Figura 11 se muestran los difractogramas correspondientes a las películas de ZTO depositadas por el método de *Sputtering*, fijando la potencia de depósito a 5 W para Sn y 60 W para Zn, además de variar las presiones de trabajo. Después del depósito las películas fueron tratadas térmicamente a 500°C x 1 hora. De la Figura se observa que la mayoría de las reflexiones presentes corresponden al ZnO con estructura cristalina hexagonal (JCDS-01-079-0208). También, se observa que conforme la presión de trabajo disminuye, la orientación de los planos de ZnO se ve modificada. De este modo, se tiene que a presiones mayores (películas A1.6 y A1.0) el ZnO crece preferencialmente en el plano (002) [30]. Mientras que, cuando el depósito se realiza a presiones menores el crecimiento se da en el plano (101). Así mismo, es posible observar el SnO<sub>2</sub> que cristaliza en ambas fases, ortorrómbica (JCDS-00-029-1484) y

tetragonal (JCDS-01-070-6153). La reflexión principal (111) que corresponde al  $\text{SnO}_2$  ortorrómbico se hace presente en todos los depósitos hechos a diferentes presiones. Mientras que, la reflexión principal (110) de  $\text{SnO}_2$  tetragonal se puede observar únicamente a bajas presiones ( $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr). Por otro lado, en los difractogramas también se observan reflexiones que coinciden con las fases tipo perovskita ortorrómbica ( $\text{ZnSnO}_3$ ) y tipo espinela inversa ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) del ZTO. Como se observa en las tarjetas de difracción (Figura 11) las reflexiones principales de las fases del ZTO coinciden en posición con las reflexiones principales del ZnO. Sin embargo, en los difractogramas no se observa que la presión de trabajo durante los depósitos de las películas influya en la formación de alguna de las fases de ZTO. No obstante, se observa que cuando las películas se depositan a bajas presiones hay una mayor coincidencia de las reflexiones de la fase  $\text{ZnSnO}_3$  en los difractogramas. Ya que, conforme disminuye la presión de trabajo, las reflexiones (104) y  $(21\bar{5})$  pertenecientes a la fase  $\text{ZnSnO}_3$ , presentan un incremento en la intensidad. Así mismo, la reflexión  $(11\bar{6})$  de la fase  $\text{ZnSnO}_3$  se puede observar en las películas depositadas a bajas presiones.



**Figura 11.** DRX de las películas depositadas con 5 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de (a) la fase ZnO, (b) las fases de  $\text{SnO}_2$  y (c) la fases ZTO.

En general, en todas las muestras se detectó la presencia de ZnO y aunque no se logró encontrar una relación entre la presión de trabajo empleada y la formación de las fases del ZTO, si se observa que existe una tendencia a que estén presentes bajo las condiciones de trabajo utilizadas.

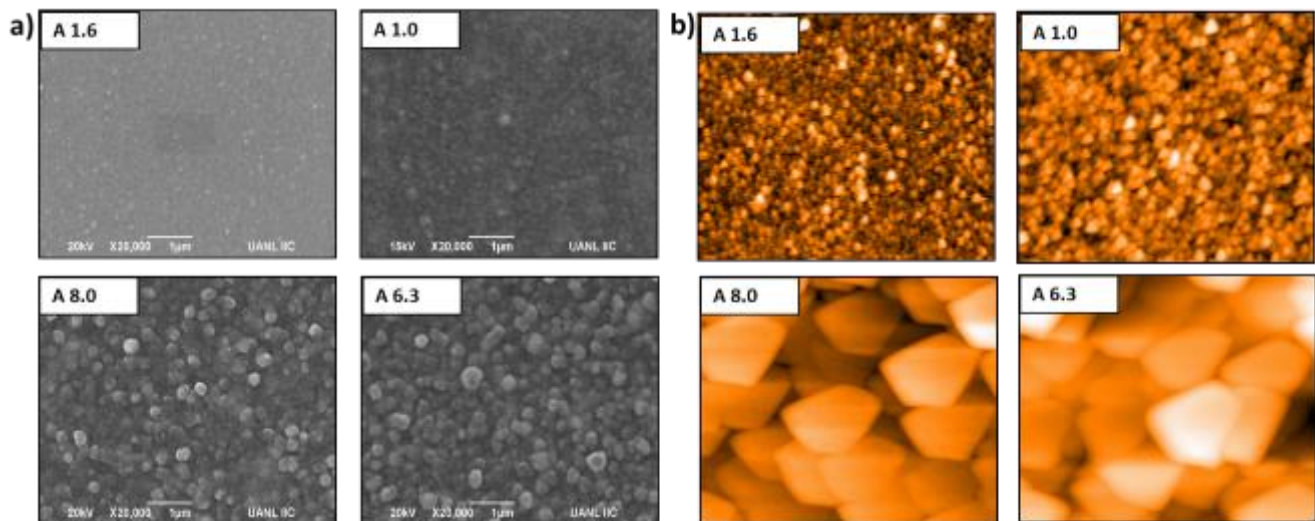
#### 3.1.1.2 Morfología – MEB / MFA.

La Figura 12, muestra la morfología de las películas de ZTO, las cuales fueron analizadas por Microscopia Electrónica de Barrido. De la figura se observa que conforme la presión de trabajo disminuye, el tamaño de las partículas en la superficie de la película aumenta. Como en la película A1.6 que cuenta con un tamaño de partícula de 149 nm y la película A6.3 cuenta con un tamaño de partícula casi del doble (Figura 12-a).

Del mismo modo, las películas fueron caracterizadas por la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica, en un área de medición de 5 x 5  $\mu\text{m}$ . Con esta técnica también fue posible observar la morfología de la superficie, así como determinar el valor de la rugosidad. De tal manera que, las muestras depositadas a presiones mayores tienen tamaños de partículas más grandes. De este modo, la muestra A1.6 tiene granos de diferentes tamaños y morfología indefinida. Así mismo, los granos de la muestra A1.0 son más definidos, y se observa que el tamaño es más uniforme y se percibe una morfología que se asemeja a un triángulo. En cambio, las películas depositadas a presiones menores (muestras A8.0 y A6.3, Figura 12-b) presentan una morfología en forma de pentágono, muy similar entre ellas. La longitud de estas partículas es de alrededor de 1.4 a 1.7  $\mu\text{m}$  de largo. Además, se puede observar que la variación de la presión de trabajo durante el depósito influye en la rugosidad de las películas. Ya que, conforme la presión de trabajo disminuye, la rugosidad es mayor. Siendo la película A1.6 la que presenta



una menor rugosidad (4.0 nm), mientras que la película A6.3 tiene una rugosidad mayor, alrededor de los 48.3 nm.



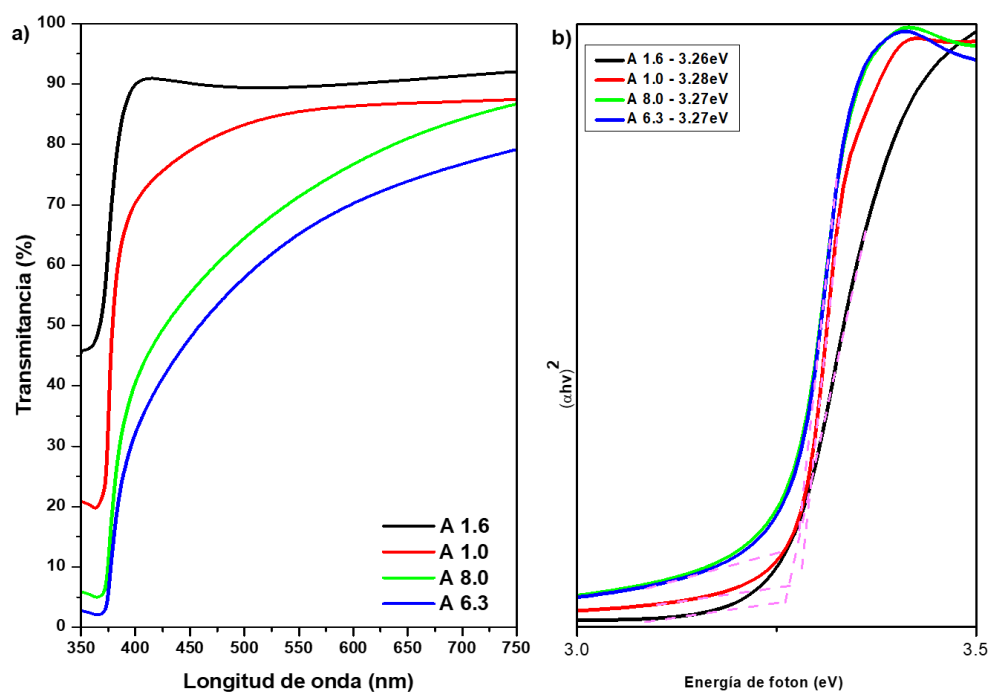
**Figura 12.** (a) Imágenes de MEB y (b) Imágenes de MFA, de películas delgadas de ZTO depositadas con 5 W de potencia a diferentes presiones de trabajo.

### 3.1.1.3 Espectroscopía UV-Vis.

En la Figura 13, se presentan los espectros de transmitancia de las películas de ZTO, los cuales se midieron en un rango de longitud de onda de 350 a 600 nm. En donde, las películas depositadas a mayor presión de trabajo son transparentes en la región visible, presentando un porcentaje de transmitancia arriba del 80%. Además, se observa que, en las películas depositadas a menores presiones de trabajo, la transmitancia va decreciendo conforme se acerca a la región UV. Se ha reportado que la rugosidad de las superficies influye en el porcentaje de transmisión de las películas. Es decir, que si se tiene una rugosidad alta habrá una dispersión mayor de la luz sobre las partículas, provocando que la transmitancia decrezca [31]. En cambio, sí la rugosidad es baja, la dispersión disminuye incrementando así el valor de la transmitancia [68,69]. Como se presentó en la sección 3.1.1.2, el valor de rugosidad más alto (48.3 nm) corresponde a las películas de ZTO (A6.3 y A8.0) depositadas a presiones menores. Mientras que las películas A1.6 y A1.0 depositadas a mayor presión de trabajo tienen una rugosidad menor (2 nm). Esto concuerda con los resultados presentados en la Figura 13-a, donde la película A1.6 depositada con una mayor presión de trabajo muestra un porcentaje de

transmitancia del 90%. Mientras que, la película depositada a una menor presión de trabajo tiene un porcentaje de transmitancia menor.

El *band gap* de las películas delgadas de ZTO fue calculado mediante las gráficas de Tauc. Estas gráficas fueron realizadas asumiendo transiciones directas ( $n=2$ ) para la ecuación  $\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$ . Por lo tanto, se realizó la intersección de la representación lineal de  $(\alpha h\nu)^2$  frente a la energía del fotón, dando como resultado los valores del *band gap* de las películas delgadas de ZTO, tal y como se puede observar en la Figura 13-b. El valor de *band gap* no presenta una variación substancial en ninguna de las películas delgadas obtenidas. Ya que los valores del *band gap*, alrededor de 3.2 eV, coinciden con el valor reportado para el ZnO [30]. Estos resultados concuerdan con las gráficas de difracción de Rayos X (Figura 11), donde se observó una mayor presencia de la fase de ZnO en todas las películas.

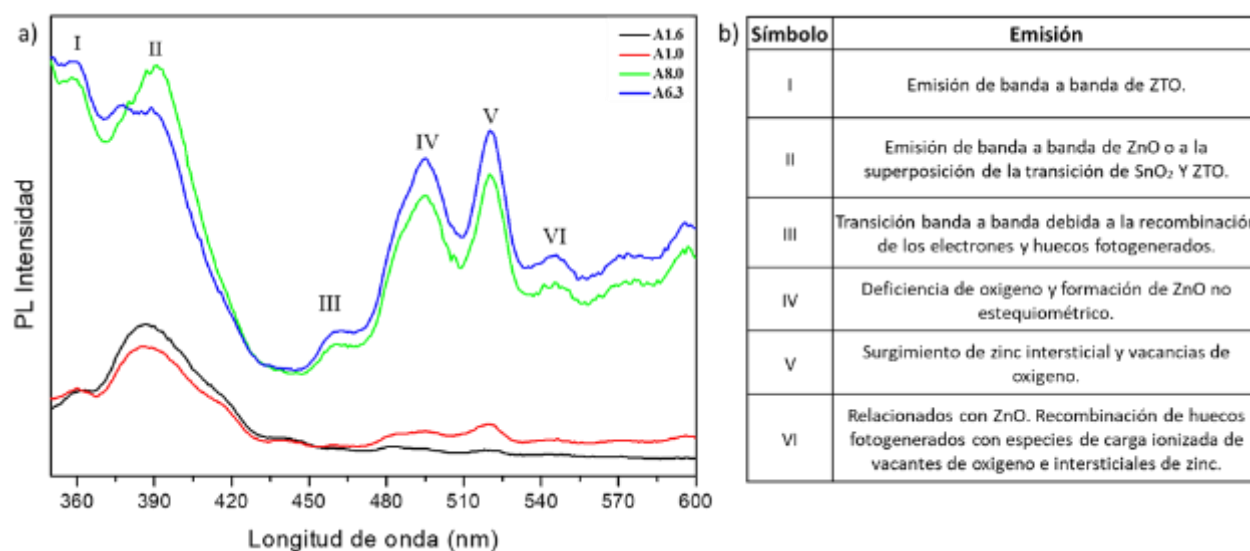


**Figura 13.** (a) Porcentaje de transmitancia de las películas delgadas de ZTO depositadas a varias diferentes presiones de trabajo. (b) Gráficos de Tauc para la determinación de miden la energía del band gap.

#### 3.1.1.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia (Agilent Cary Eclipse) a temperatura ambiente. Las películas fueron excitadas con

una longitud de onda de 360 nm, cercana al *band gap* del ZTO. En la Figura 14-a, se muestra el espectro de fotoluminiscencia (PL), donde se puede observar que independientemente de la presión de depósito, todas las películas presentan la emisión característica del ZTO en los 360 nm [32]. Además, de tener una banda en 390 nm, correspondiente a las emisiones banda a banda y/o a la superposición de SnO<sub>2</sub> y ZTO [42,71]. Mientras que, las bandas ubicadas en los 460, 490 y 545 nm, las cuales corresponden a la presencia de óxidos de estaño, al surgimiento de zinc intersticial y vacancias de oxígeno [32,72,73], se van haciendo presentes conforme la presión de trabajo disminuye durante el depósito. Como ya se mencionó, la emisión en 460 nm indica la presencia de óxidos de estaño, corroborando lo observado previamente por difracción de rayos-X, donde se detectaron las reflexiones de SnO<sub>2</sub> (ortorrómbica y tetragonal) se pueden observar a partir de la película A1.0. Lo cual indica que conforme disminuye la magnitud de la presión de trabajo durante el depósito, la presencia de óxido de estaño se va incrementando.

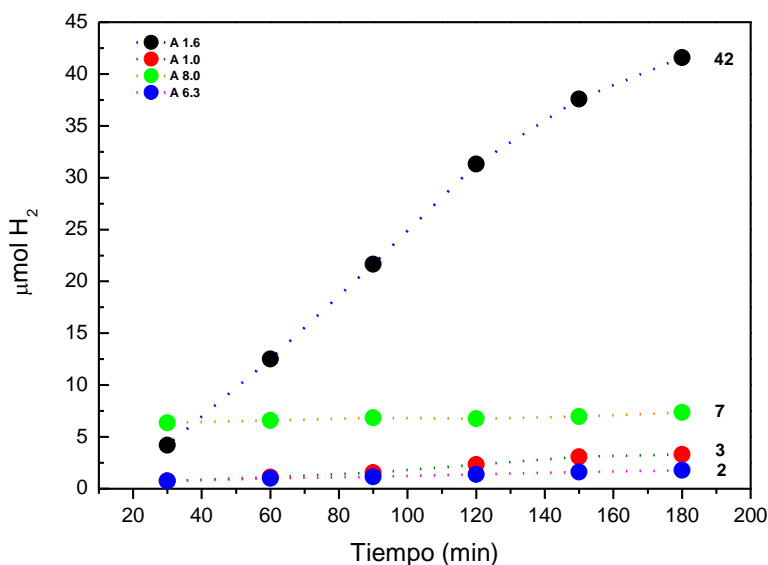


**Figura 14.** (a) Gráfica de fotoluminiscencia de las películas delgadas de ZTO depositadas a diferentes presiones de trabajo, (b) Descripción de las emisiones correspondientes de cada una de las bandas.

### 3.1.1.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno.

En la Figura 15, se muestra la producción fotocatalítica de hidrógeno de cada una de las películas de ZTO depositadas a diferentes presiones de trabajo. En donde, se observa que la película A1.6, depositada a una mayor presión de trabajo ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr) produjo hasta 42  $\mu$ mol de hidrógeno en un lapso de tres horas. Mientras que, las películas de ZTO depositadas

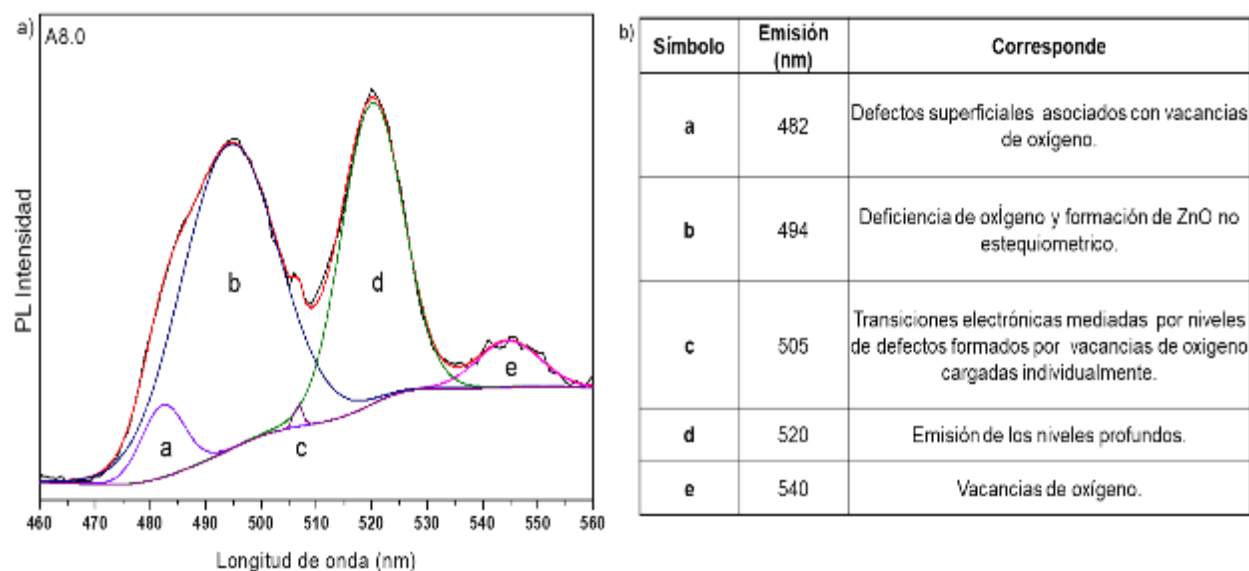
a presiones de trabajo menores, producen 4 veces menos hidrógeno (8  $\mu\text{mol}$ ) en el mismo periodo de tiempo.



**Figura 15.** Producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  en películas delgadas de ZTO a diferentes presiones.

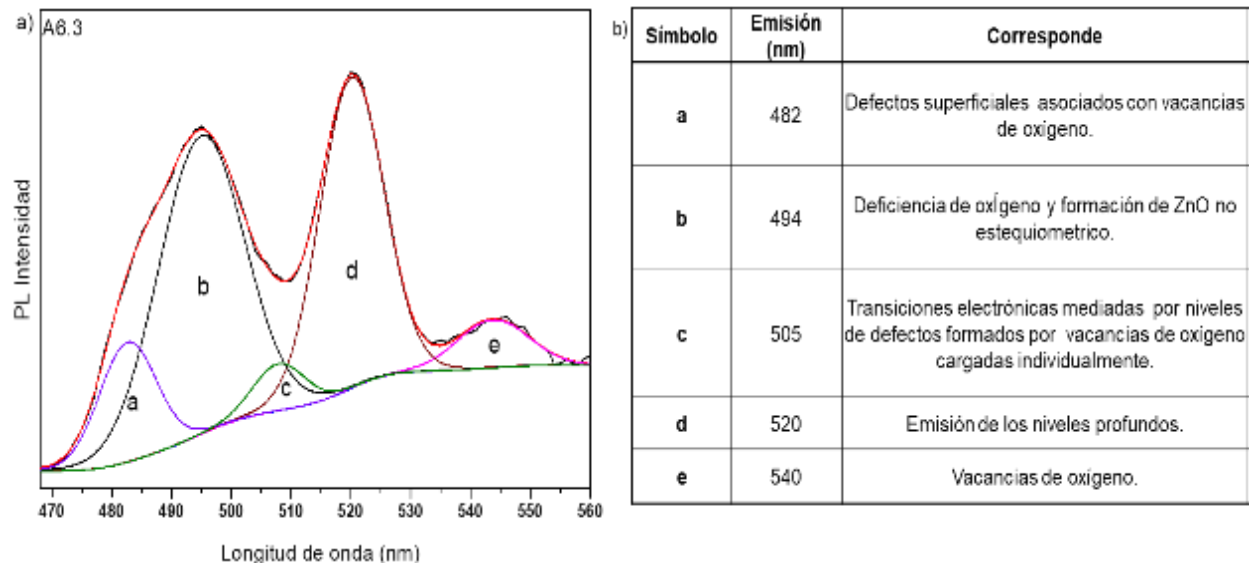
Como se mencionó previamente en la discusión de los resultados de difracción de rayos-X, la película A1.6 tiene una mayor contribución de la fase de ZnO orientado en el plano (002). Además, se detectó que existe poca contribución de las fases de  $\text{SnO}_2$  (ortorrómbico y tetragonal) en comparación con las otras películas. Particularmente, se ha reportado que el plano (002) está asociado con la generación de vacancias de oxígeno en el ZnO. Por lo que, la presencia de éstas promueve altas eficiencias fotocatalíticas, ya que las vacancias de oxígeno están asociadas a la generación de estados intermedios entre las bandas de valencia y de conducción del semiconductor [33]. Sin embargo, los resultados de fotoluminiscencia de estas películas (Figura 14-a) muestran que la película A1.6 no cuenta con una contribución considerable en la emisión correspondiente a vacancias y defectos (470 a 520 nm) mientras que, las películas A8.0 y A6.3 presentan una mayor contribución en la emisión de estas bandas. Por lo que, para conocer si la contribución de estos defectos pertenece al Zn o al Sn, la región entre 460 a 560 nm se deconvolucionó. En la Figura 16-a se muestra el espectro de fotoluminiscencia de la película A8.0 entre los 460 a 560 nm, en donde el espectro fue

deconvolucionado empleando un modelo gaussiano y la energía para cada emisión se presenta en la Figura 16-b. En general se observa que las emisiones en 482 y 494 nm son debidas a defectos superficiales y deficiencias de oxígeno en el material [75,76]. Sin embargo, se presenta una mayor emisión localizada en 520 nm y que corresponde a la emisión de los niveles profundos [16]. Los cuales son capaces de capturar o emitir electrones y/o huecos actuando como trampas o centros de recombinación provocando una disminución en la actividad fotocatalítica [34].



**Figura 16.** (a) Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia para la película A8.0 entre el rango de los 460 a 560 nm. (b) Descripción de los defectos asociados a las emisiones de PL.

Por otro lado, la Figura 17-a muestra la emisión entre 460 a 560 nm de la película A6.3 además de la tabla donde se describe a que corresponde cada una de las emisiones encontradas. En esta figura se observa que el comportamiento de esta película es similar al descrito para la película A8.0. En donde la emisión de los niveles profundos (520 nm) actúa como trampas o centros de recombinación, lo que influye negativamente en el proceso fotocatalítico para la generación de hidrógeno.



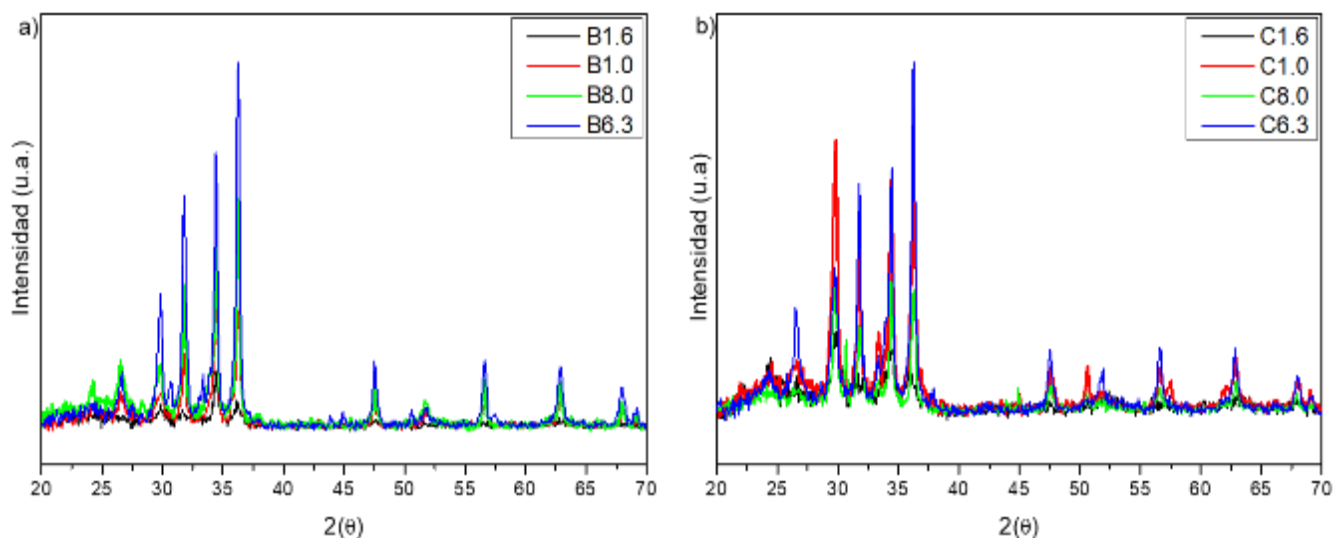
**Figura 17.** (a) Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia para la película A6.3 entre el rango de los 460 a 560 nm. (b) Descripción de los defectos asociados a las emisiones de PL.

### 3.1.2 Variación de potencias para uno de los metales utilizados.

En esta sección se varió la potencia en el depósito de Sn metálico, esperando que al aumentar la cantidad de Sn se puedan conseguir las fases de ZTO.

#### 3.1.2.1 Difracción de Rayos X.

Como se observó en la sección (3.1.1.1), la presión de trabajo durante el depósito modificó la orientación de los planos en las películas depositadas. Además, conforme la presión de trabajo disminuyó, la intensidad de las reflexiones aumentó haciendo los picos más estrechos como se observó en la Figura 11. De manera similar, cuando la potencia de depósito del Sn aumentó (10 y 15 W) la intensidad de las reflexiones también se incrementó, ver Figura 18.



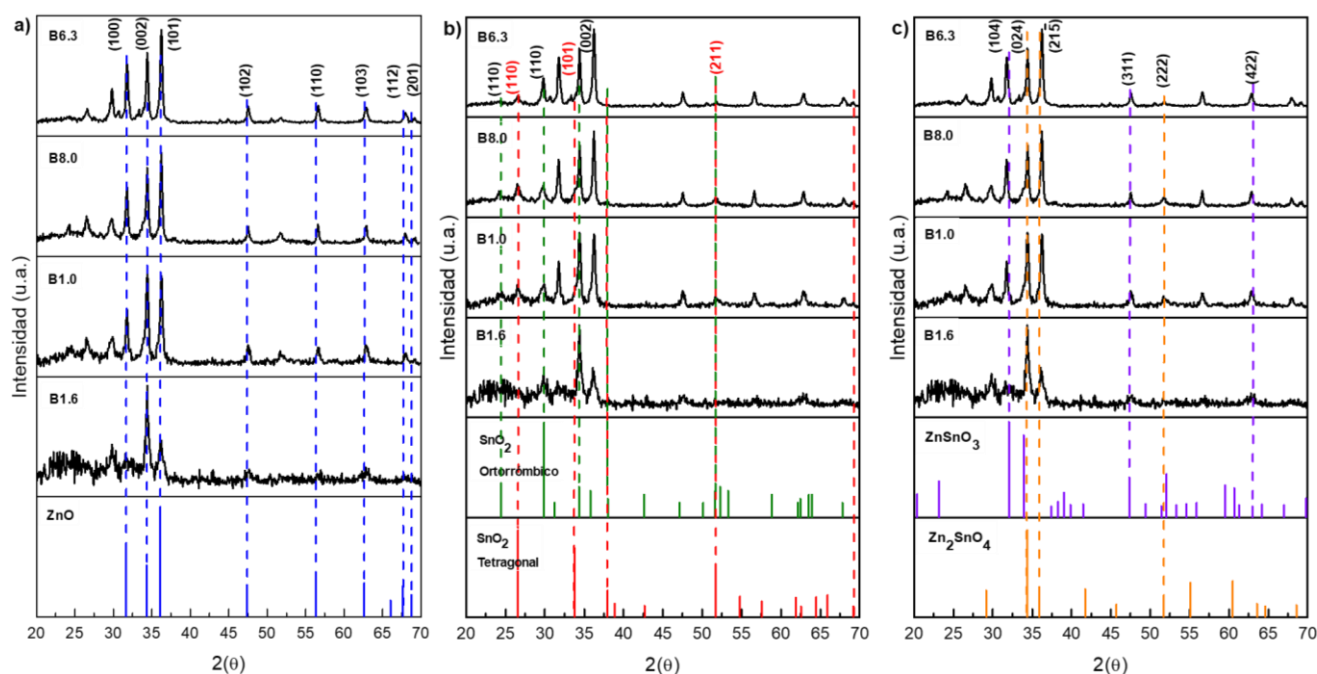
**Figura 18.** (a) DRX de las películas depositadas con 10W de potencia, (b) DRX de las películas depositadas con 15W de potencia. Variando presiones de trabajo.

En el caso de las películas depositadas con una potencia de 10 W de Sn y variando las mismas presiones de trabajo, la mayoría de las reflexiones principales son correspondientes al ZnO hexagonal (JCDs-01-079-0208). Sin embargo, las reflexiones del ZnO ya no son tan predominantes como en el caso de las películas depositadas con 5 W de Sn. Así mismo, la orientación del ZnO cambió conforme disminuyeron las presiones de trabajo. Puesto que, la película B1.6 depositada a una presión mayor muestra un crecimiento preferencial en el plano (002) y conforme la presión disminuyó durante el depósito la orientación cristalina cambió hacia el plano (101).

Por otro lado, en la Figura 19 se observa que al incrementar la potencia de depósito de Sn a 10 W, tanto para las películas depositadas a bajas y altas presiones de trabajo, se empiezan a definir las reflexiones principales de las fases ortorrómbica y tetragonal del  $\text{SnO}_2$  con respecto a las películas depositadas con una potencia de 5 W de Sn. Siendo así que, las principales reflexiones del  $\text{SnO}_2$  en la fase ortorrómbica, el pico correspondiente al plano (111) incrementa su intensidad conforme disminuye la presión durante los depósitos. Mientras que, los picos correspondientes a los planos (101) y (202) presentan la mayor intensidad en las muestras B1.0 y B8.0 depositadas a una presión de  $1.0 \times 10^{-2}$  y  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr, respectivamente. En cuanto al pico perteneciente al plano (002) no es posible decir si la intensidad varía con respecto a la



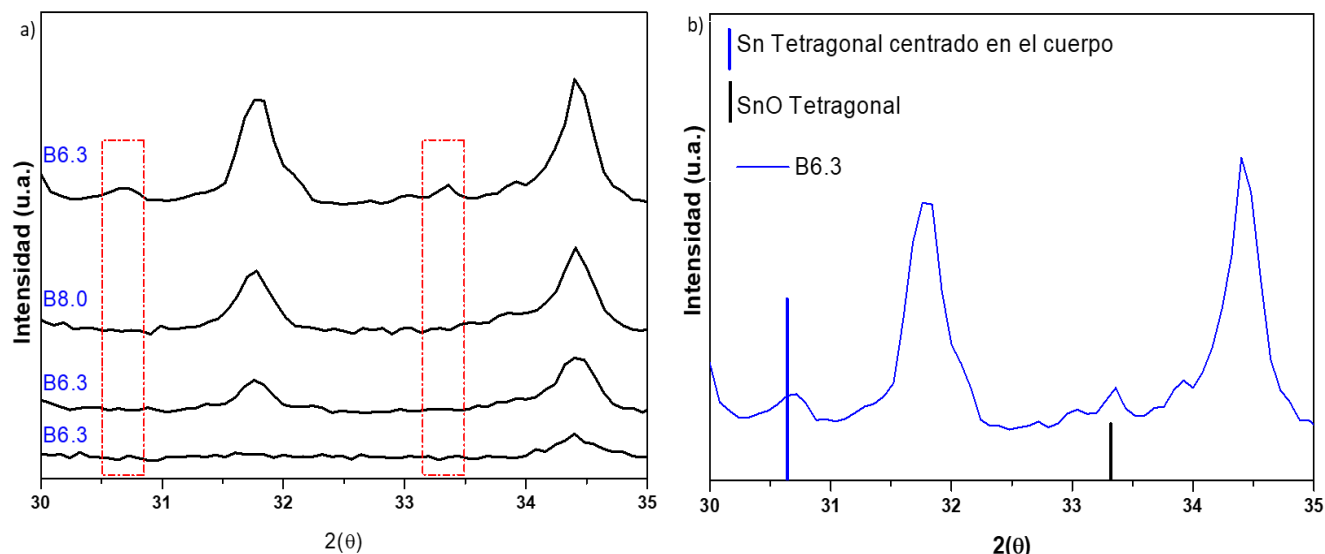
presión de depósito ya que se traslapa con la reflexión del ZnO en el mismo plano. Por otro lado, los picos principales de la fase tetragonal de  $\text{SnO}_2$  ubicados en  $26.59^\circ$  y  $51.70^\circ$  en  $2\theta$ , se observan a partir de la película B1.0, la cual fue depositada a una presión de trabajo de  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr. Conforme disminuye la presión de trabajo en los depósitos de las películas, la intensidad de los picos también disminuye. Cabe resaltar que el plano (101), que es también una de las reflexiones principales del  $\text{SnO}_2$  tetragonal, también se traslapa con el plano (002) de la fase de ZnO en donde, el ancho de este pico abarca la reflexión de este plano. En cuanto a los picos principales de la fase  $\text{ZnSnO}_3$ , solo el pico que corresponde al plano (110) se sobrepone a uno de los picos principales del ZnO localizado en  $34.3^\circ$  en  $2\theta$ . Ya que el ancho de este pico abarca la posición del plano (110) se podría pensar que se tiene la contribución de esta fase. Así mismo, los picos que corresponden a los planos (311) y (222) de la fase  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  también se sobrepone con los picos principales del ZnO que se encuentran en  $34.3^\circ$  y  $36.1^\circ$  en  $2\theta$ . Para conocer el porcentaje presente de las fases cristalinas ver el anexo 1.



**Figura 19.** DRX de las películas depositadas con 10 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de (a) la fase ZnO, (b) las fases de  $\text{SnO}_2$  y (c) la fases ZTO.



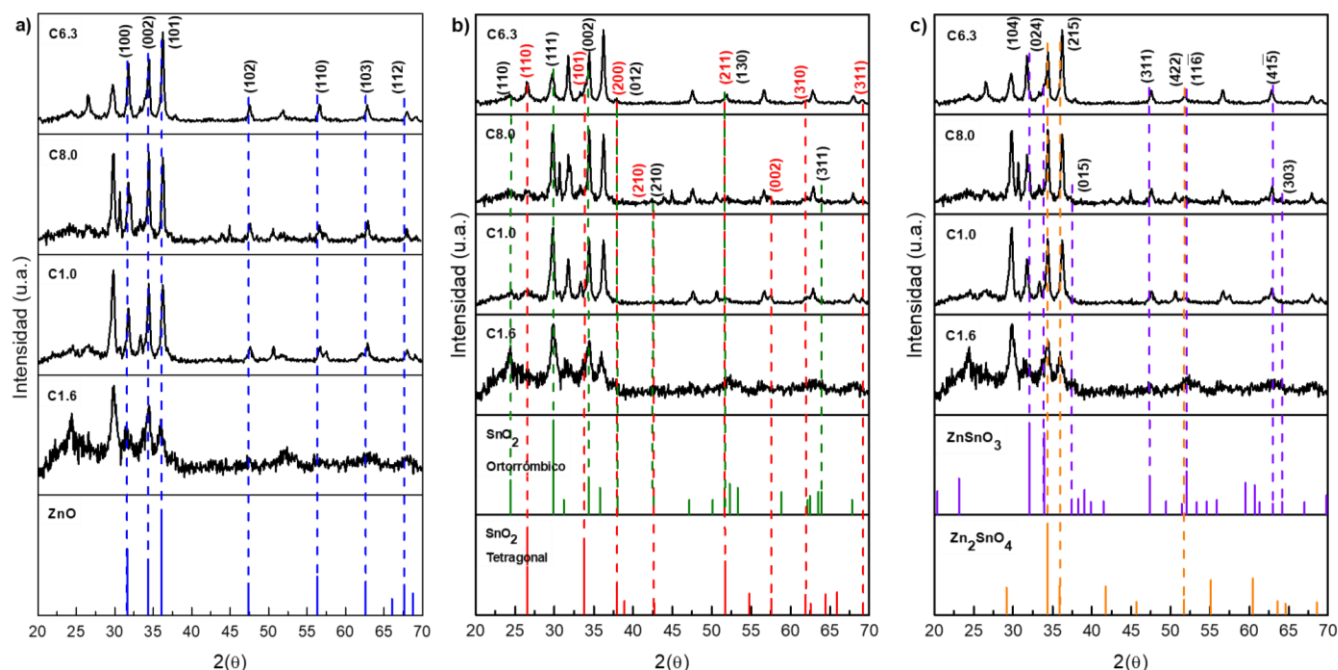
Sin embargo, se observa que la muestra B6.3 depositada a la menor presión de trabajo ( $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr) presenta picos adicionales situados en  $30.67^\circ$  y  $33.34^\circ$  en  $2\theta$ , los cuales no se presentan en los difractogramas de ninguna de las otras muestras (Figura 20-a). Como estas reflexiones no corresponden a ninguna de las fases antes reportadas, se encontró que estos picos se asocian a las fases de Sn tetragonal centrado en el cuerpo y SnO tetragonal, respectivamente Figura 20-b.



**Figura 20.** (a) DRX de películas depositadas con 10W de potencia, variando presiones de trabajo. b) Reflexiones correspondientes a las fases de Sn tetragonal centrado en el cuerpo y SnO tetragonal.

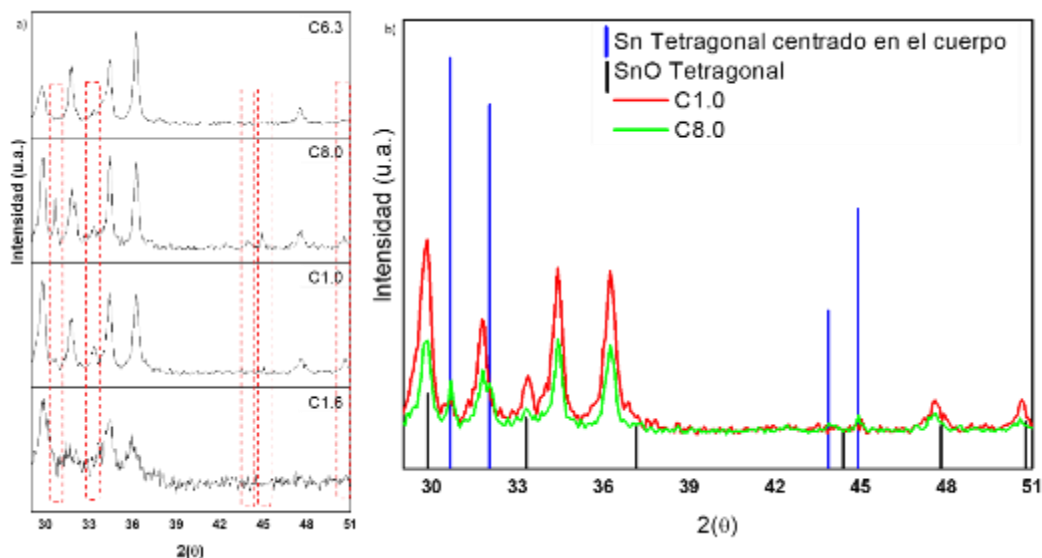
Por otro lado, cuando se incrementa la potencia en el depósito de Sn a 15 W (Figura 21), se observa que no solo la mayoría de las reflexiones principales del difractograma corresponden a la fase de ZnO, sino también que hay una mayor contribución de las reflexiones del  $\text{SnO}_2$  en comparación con las películas depositadas con 5 y 10 W de potencia. En la Figura 21-a se aprecian los planos (100), (002) y (101) que corresponden a las reflexiones principales de la fase de ZnO hexagonal en donde, la película depositada a la mayor presión de trabajo de  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr (muestra C1.6), muestra una mayor intensidad en la reflexión que corresponde al plano (002), en comparación con las otras reflexiones de esta fase. Caso contrario a lo que sucede con la muestra C6.3 ( $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr), en donde la reflexión de mayor intensidad se asocia al plano (101).

En la Figura 21-b se observan las reflexiones principales de los planos (110), (111) y (002) de la fase de SnO<sub>2</sub> ortorrómbico (JCDS-00-029-1484), en donde todas estas reflexiones son visibles en todas las películas independientemente de las presiones de trabajo utilizadas durante el depósito. Siendo así que en la película depositada con una presión de trabajo menor ( $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr) en el depósito, las reflexiones de los planos (110) y (111) decrecen ya que la intensidad de éstas es cada vez menor. En cambio, la reflexión que corresponde al plano (002) se traslapa con el plano (002) de la fase ZnO, por lo que no es posible señalar si corresponde o no propiamente a la fase de SnO<sub>2</sub> ortorrómbico. En lo que corresponde al SnO<sub>2</sub> tetragonal (JCDS-01-070-6153), en el difractograma se observan los planos principales (110), (101) y (211) de esta fase. En este caso, el plano (101) también se superpone al plano (002) de la fase de ZnO por lo que no es posible atribuir directamente este plano a la fase del SnO<sub>2</sub> tetragonal. En el caso de las reflexiones correspondientes a los planos (110) y (211) se observa que éstas son más definidas y que la intensidad se incrementa conforme la presión de trabajo disminuye. Cabe resaltar que, las películas C6.3 y C1.6 cuentan con las mismas reflexiones de las diferentes fases de ZnO y SnO<sub>2</sub>, excepto las muestras C1.0 y C8.0 depositadas a  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr y  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr, respectivamente. Las cuales presentan reflexiones adicionales, localizadas en 57.5° y 62.09° en 2 $\theta$ , que pertenecen a la fase SnO<sub>2</sub> tetragonal (Figura 21-b). Este comportamiento es diferente al mostrado en las películas depositadas con una potencia de 10 W de Sn (Figura 19), donde las reflexiones adicionales se observan en la película B6.3 depositada con una menor presión de trabajo de  $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr. Cabe resaltar que, independientemente de la presión de trabajo utilizada durante los depósitos de ZTO, todas las películas presentan las mismas reflexiones, que corresponden a las reflexiones principales de las fases de ZnO y SnO<sub>2</sub> ortorrómbico. Caso contrario a lo que ocurre con la fase de SnO<sub>2</sub> tetragonal (JCDS-01-070-6153), la cual se presenta conforme disminuye la presión de trabajo para cada uno de los depósitos. Finalmente, las reflexiones principales de las fases de ZTO (ZnSnO<sub>3</sub> y Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) se traslapan con las fases principales de ZnO (JCDS-01-079-0208) y SnO<sub>2</sub>, como se muestra en la Figura 21. Sin embargo, el plano (422) de la fase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> y el plano (11 $\bar{6}$ ) de la fase ZnSnO<sub>3</sub> son los únicos planos que no se traslapan con ningún otro de las otras fases. Además, se observa que estos planos crecen conforme se disminuye la presión de trabajo durante el depósito.



**Figura 21.** DRX de las películas depositadas con 15 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de (a) la fase ZnO, (b) las fases de SnO<sub>2</sub> y (c) la fases ZTO.

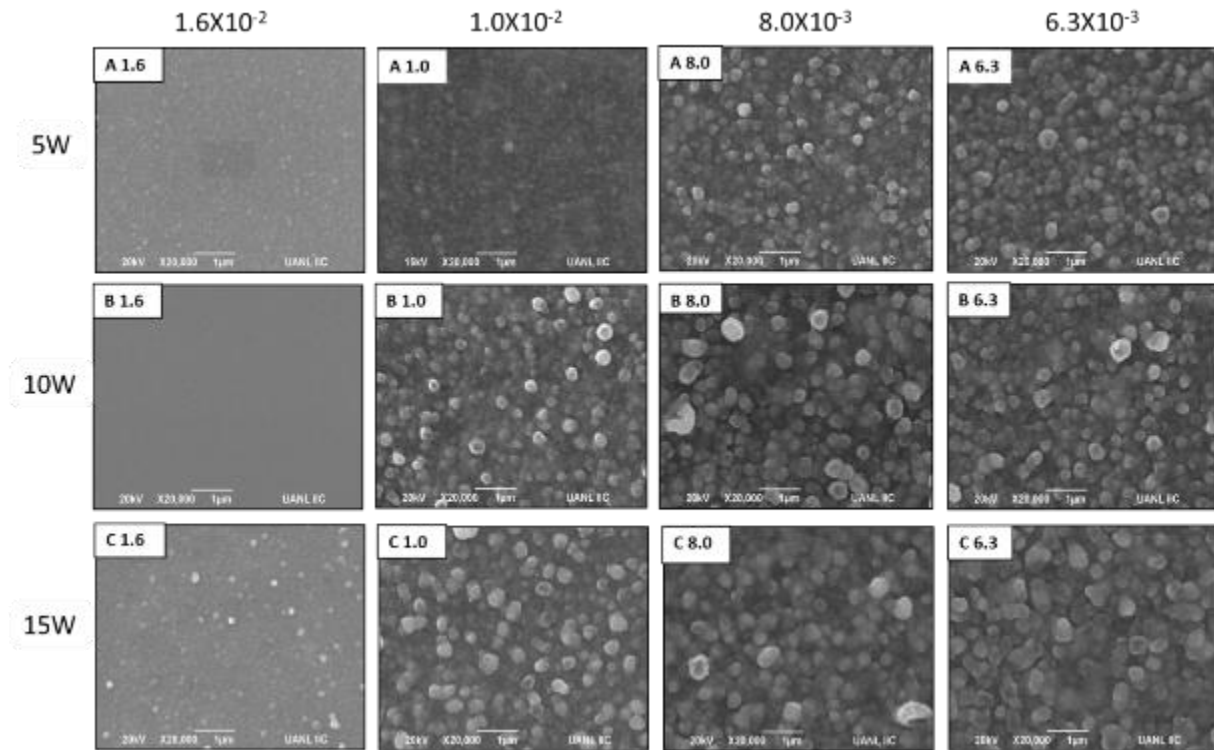
Al igual que las películas depositadas con una potencia de 10 W para Sn, las muestras C1.0 y C8.0 depositadas a presiones de trabajo de  $1.0 \times 10^{-2}$  y  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr, respectivamente (menores a la presión de trabajo a  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr) presentan reflexiones adicionales, localizadas en  $30.67^\circ$ ,  $43.85^\circ$ ,  $44.95^\circ$  en  $2\theta$ , los cuales corresponden a la fase de Sn tetragonal centrado en el cuerpo y las reflexiones a  $33.34^\circ$ , y  $50.58^\circ$  que se atribuyen a la fase SnO tetragonal (Figura 22-a). La máxima intensidad de las reflexiones de la fase de Sn tetragonal centrado en el cuerpo se presenta en la muestra C8.0 ( $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr). Mientras que, las reflexiones de la fase de SnO tetragonal son más intensas en la muestra C1.0 ( $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr). Este comportamiento es diferente al mostrado en las películas depositadas con una potencia de 10 W de Sn (Figura 20-a), donde las reflexiones adicionales se observan en la película B6.3 depositada con una menor presión de trabajo de  $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr.



**Figura 22.** (a) DRX de películas depositadas con 15W, variando presiones de trabajo. b) Reflexiones correspondientes a las fases de Sn tetragonal centrado en el cuerpo y SnO tetragonal.

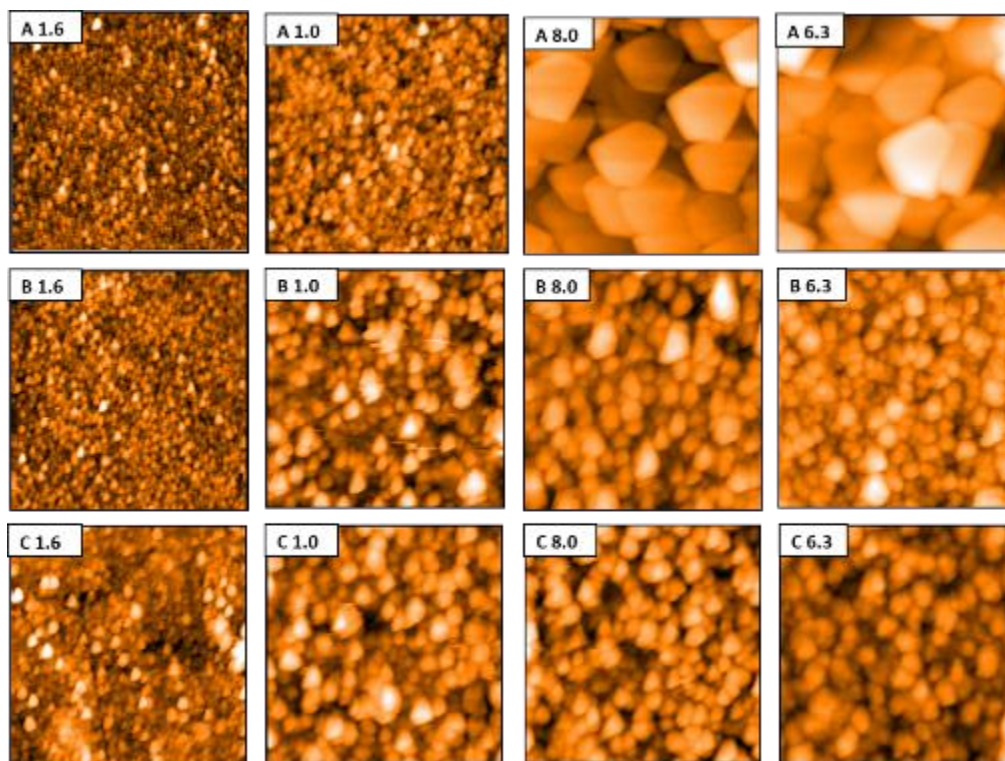
### 3.1.2.2 Morfología – MEB / MFA.

En la Figura 23 se muestran las micrográficas obtenidas de la caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido de las películas con diferente cantidad de Sn, en donde todas las películas presentan una superficie homogénea. Así mismo, al ir disminuyendo la presión de trabajo durante el depósito se observan que las partículas tienen un mayor tamaño, independiente de la cantidad de Sn utilizado, como ya se ha señalado en la sección 3.1.1.2. Por otro lado, al incrementar al doble la concentración de Sn con respecto a la concentración inicial, se observa que las partículas se van alargando, lo que hace que éstas no tengan una forma definida. Sin embargo, la película B1.6 (Figura 23) presenta una superficie casi completamente lisa, por lo que no fue posible identificar algún tipo de morfología. Al incrementar al triple la concentración de Sn durante el depósito, la superficie presenta el mayor cambio en el tipo de morfología. Ya que se observan partículas con morfología menos definidas y más unidas entre ellas, las cuales se van alargando, haciendo parecer una superficie más lisa.



**Figura 23.** Morfología caracterizada por MEB de películas de ZTO depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia, variando las presiones de trabajo.

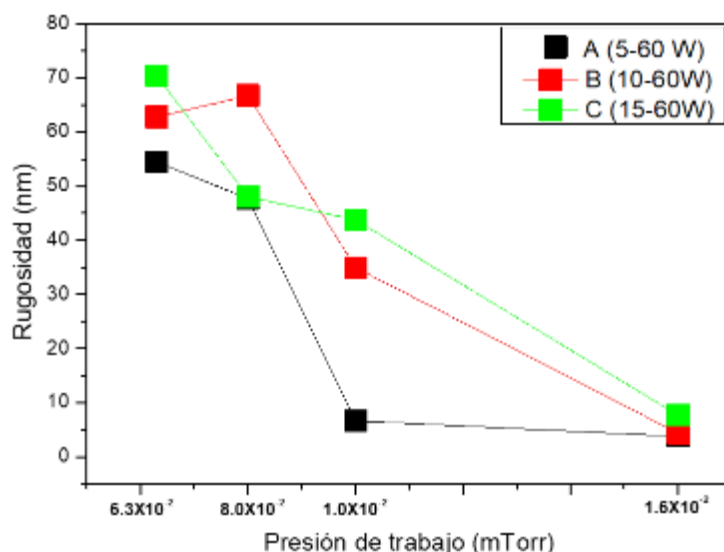
Adicionalmente, las películas delgadas de ZTO fueron caracterizadas con la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica en donde se observó la superficie de cada una de las películas. En la Figura 24 se aprecia que todas las películas presentan un área totalmente recubierta con tamaños y partículas diferentes. Además, conforme se aumenta la concentración de Sn variando la potencia de 5 a 10 W las partículas se van aglomerando y la morfología de tipo piramidal va cambiando. Así mismo, al incrementar la potencia de potencia de 10 a 15 W se observa un comportamiento similar.



**Figura 24.** Morfología caracterizada por MFA de películas de ZTO depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia, variando las presiones de trabajo.

En la Figura 25 se muestra el valor de la rugosidad para cada una de las muestras. En donde, es posible observar que independientemente de la cantidad de Sn que se utiliza durante el depósito, la rugosidad está en función de la presión utilizada durante el depósito, aumentando su valor conforme la presión de trabajo disminuye. Como se observa en la Figura 25, las películas depositadas a una potencia de 10 y 15 W de Sn y depositadas con una mayor presión de trabajo ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr), tienen una rugosidad casi 7 veces menor que las películas depositadas a presiones menores. Cabe resaltar que, la rugosidad de las películas depositadas a una potencia de 15 W de Sn es ligeramente mayor que la rugosidad que tienen las películas depositadas con una potencia de 10 W de Sn, tal y como se observa en la Figura 25. Este comportamiento se repite en todas las muestras a excepción de las películas depositadas a una presión de trabajo de  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr, en donde la rugosidad de la película depositada con 10 W de potencia de Sn es de 67 nm sobrepasando la rugosidad de 48 nm obtenida por la película depositada a 15 W. Se ha reportado que el ZnO orientado en el plano (002) presenta menor rugosidad que al estar orientado en otro plano. Este comportamiento puede ser atribuido a la minimización de la energía superficial total del sistema [35], por lo que las muestras depositadas

con una mayor presión de trabajo cuentan con la orientación preferencial en el plano (002) y una menor rugosidad.

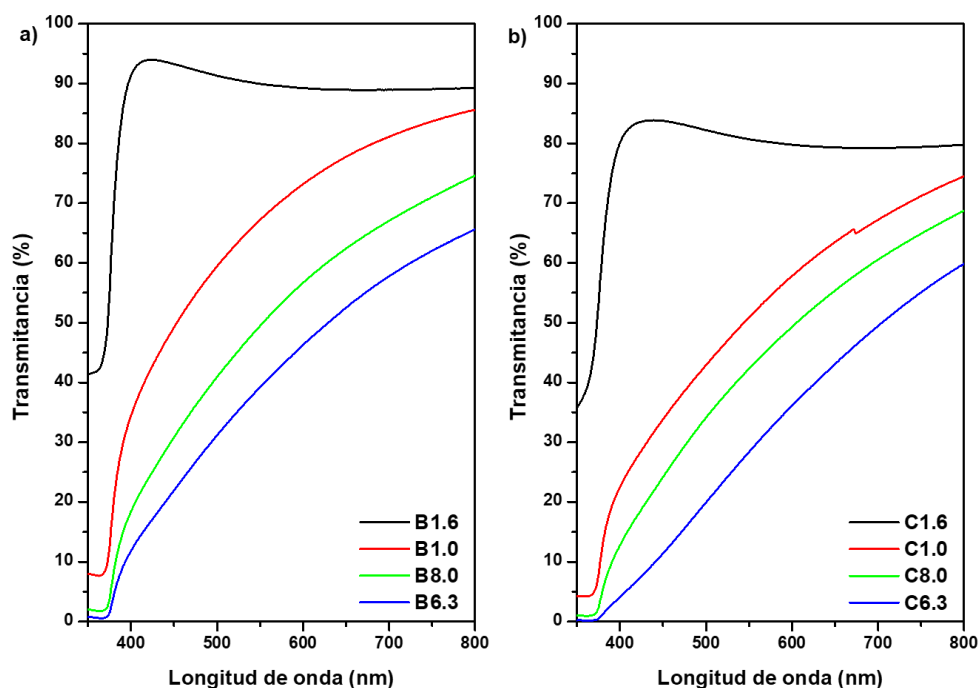


**Figura 25.** Gráfica de Rugosidad-Presión de trabajo para las películas depositadas con 5, 10 y 15 W de potencia variando las presiones de trabajo.

### 3.1.2.3 Espectroscopía UV-Vis.

La Figura 26 muestra el porcentaje de transmitancia de las películas delgadas depositadas a 10 y 15 W de potencia de Sn. En donde se observa que, con una presión de trabajo mayor ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr) son transparentes en la región visible y tienen un porcentaje de transmitancia arriba del 80%. Mientras que, el porcentaje de transmitancia de las películas depositadas a menores presiones de trabajo disminuye conforme se acerca a la región UV. Hay que resaltar que, las películas depositadas con 10 W de Sn exhiben un porcentaje de transmitancia mayor que el que presentan las películas depositadas a una potencia de 15 W de Sn. Diferentes autores han reportado que los cambios en el porcentaje de transmitancia pueden deberse a que un valor mayor en la rugosidad favorece la dispersión de la luz sobre la superficie, provocando así que el valor de la transmitancia decrezca [36]. Esto concuerda con los valores presentados en la sección 3.1.2.2, en donde la película C6.3, tiene el valor de rugosidad más alto (70 nm) y por ende tiene un porcentaje menor al 60% de transmitancia. Mientras que la película B1.6 tiene una rugosidad de 4 nm y el mayor porcentaje de transmitancia (90%), ver Figura 26.





**Figura 26.** Porcentaje de transmitancia para las películas depositadas con a) 10 W y (b) 15 W de potencia para Sn. Variando las presiones de trabajo.

Considerando una transición directa ( $n = 2$ ) de los semiconductores de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  [37], se calcularon los valores de *band gap* para cada una de las películas depositadas. En la Tabla 8 se observa que no existe un cambio significativo en estos valores, aún y cuando las presiones de trabajo y la potencia de depósito de Sn cambió. En este caso, los valores de *band gap* calculados van desde 3.25 a 2.27 eV, los cuales se aproximan al valor de *band gap* de la fase de  $\text{ZnO}$  [38] y a algunos valores reportados para las fases de ZTO (3.25 – 4.1 eV) [39].

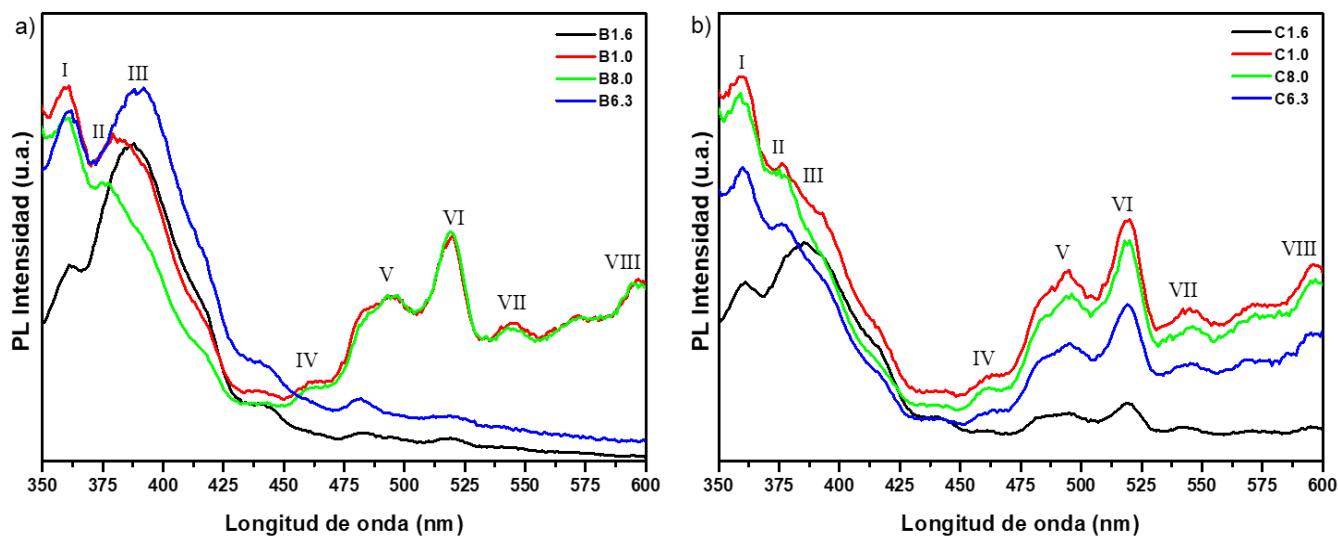
**Tabla 8** Valores de  $E_g$  de las películas de ZTO depositadas a 10 y 15 W de Sn.

Muestra	$E_g$ (eV)	Muestra	$E_g$ (eV)
B1.6	3.26	C1.6	3.26
B1.0	3.26	C1.0	3.26
B8.0	3.26	C8.0	3.25
B6.3	3.27	C6.3	3.25



#### 3.1.2.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

En esta sección se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas delgadas depositadas a 10 y 15 W de potencia de Sn. Las mediciones fueron realizadas con una excitación de 360 nm, cercana al valor de *band gap* del semiconductor ZTO. En donde, el espectro de fotoluminiscencia (PL) de las películas depositadas a 10 W de potencia para el Sn (Figura 27-a), presentan la emisión característica del ZTO en los 360 nm y la emisión a 390 nm, la cual se asocia a la emisión de banda a banda de ZnO o a la superposición de la transición de SnO<sub>2</sub> y ZTO. Estas emisiones se presentan independientemente de la presión utilizada en el depósito. Por otro lado, las películas B1.0 y B8.0 depositadas con una presión de trabajo de  $1.0 \times 10^{-2}$  y  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr, respectivamente, presentan las emisiones a 377, 460, 490, 520, 545 y 595 nm. Algunos autores han reportado que la emisión en 377 nm se relaciona con la transición *libre a unida*, en la cual el electrón o el hueco se relaja directamente desde el borde de una banda a un nivel superficial o profundo bajo la emisión de un fotón [40]. Mientras que la emisión a 460 nm se atribuye a la recombinación de los electrones ocupando vacancias de oxígeno ionizado con huecos foto-excitados en la banda de valencia [41]. Así mismo, las emisiones a 490, 520 y 545 nm han sido también asociadas a las deficiencias de oxígeno, zinc intersticial y no estequiométrico. Finalmente, se ha reportado que la emisión en 595 nm corresponde a vacancias de oxígeno y Sn, así como O<sub>2</sub> intersticial [42]. La presencia de estas bandas de emisión es similar a la que se presenta en las películas depositadas con la potencia de 5W para el Sn.



**Figura 27.** Espectro de PL para películas depositadas con a) 10 W de potencia para Sn b) 15 W de potencia para Sn, variando presiones de trabajo.

En el espectro de fotoluminiscencia (PL) de las películas C1.0, C8.0 y C6.3 depositada a 15 W de potencia de Sn (Figura 27-b) presenta las mismas bandas de emisión de las películas depositadas a 10 W, que van de 360 a 600 nm. De acuerdo con la bibliografía, la emisión a 360 nm hace referencia a la emisión de banda a banda del ZTO [32], mientras que, la emisión a 377 nm se relaciona con trampas y estados de defecto en la interfaz del sustrato y la película [43] [44]. En el caso de la banda de 460 nm se menciona que está relaciona con la recombinación de los electrones, ocupando vacancias de oxígeno ionizado con huecos foto excitados en la banda de valencia. Así mismo, las emisiones a 490 nm, 520 nm y 545 nm se han asociado con las deficiencias de oxígeno, zinc intersticial y zinc no estequiométrico [45]. Finalmente, la emisión de 595 nm corresponde a vacancias de oxígeno y Sn además de O<sub>2</sub> intersticial. De todas estas emisiones, las bandas a 360 nm y 520 nm son las únicas que también se repiten en la muestra C6.3 depositada a una presión de trabajo mayor ( $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr). Caso contrario ocurre con la emisión de la banda a 390 nm que se asocia a la emisión de banda a banda de ZnO o a la superposición de la transición de SnO<sub>2</sub> y ZTO que únicamente se presenta en la película C1.6 (Figura 27-b).

#### 3.1.2.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno.

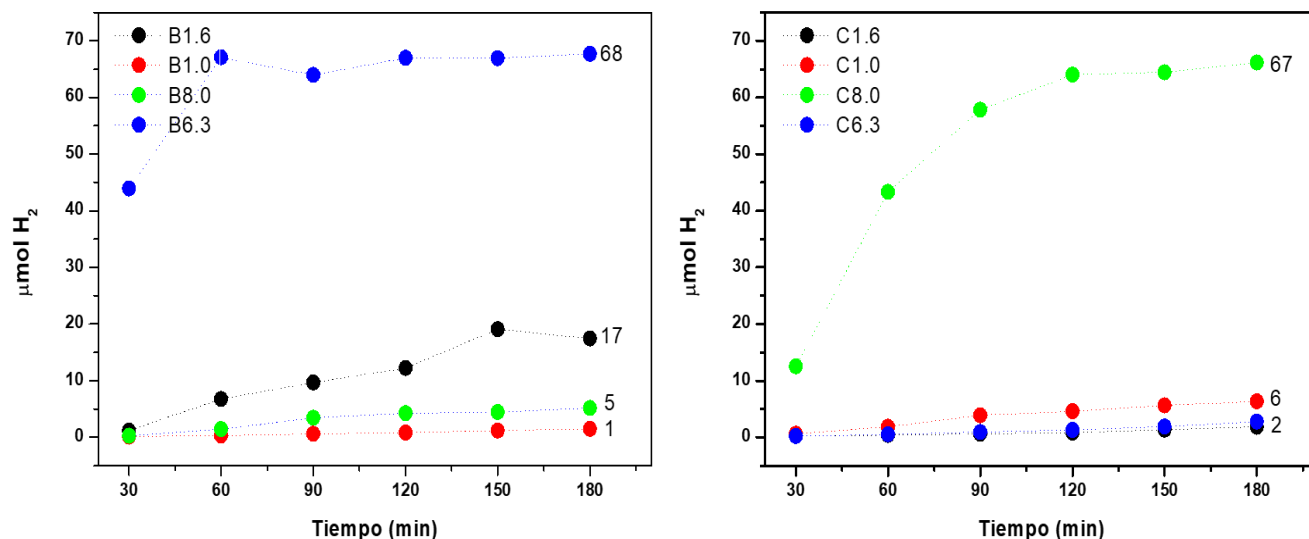
En la Tabla 9, se observa la mayor producción de hidrógeno obtenida de cada una de las películas depositadas con una potencia de depósito de Sn de 10 y 15 W. En donde, las películas

presentan una producción de hidrógeno similar independientemente de la potencia de Sn utilizada.

**Tabla 9** H<sub>2</sub> generado por las películas depositadas a 10 y 15 W de Sn, variando la presión de trabajo.

Potencia (W)	Presión de trabajo (mTorr)	Producción de H <sub>2</sub> (μmol)
10 (B)	$6.3 \times 10^{-3}$	68
15 (C)	$8.0 \times 10^{-3}$	67

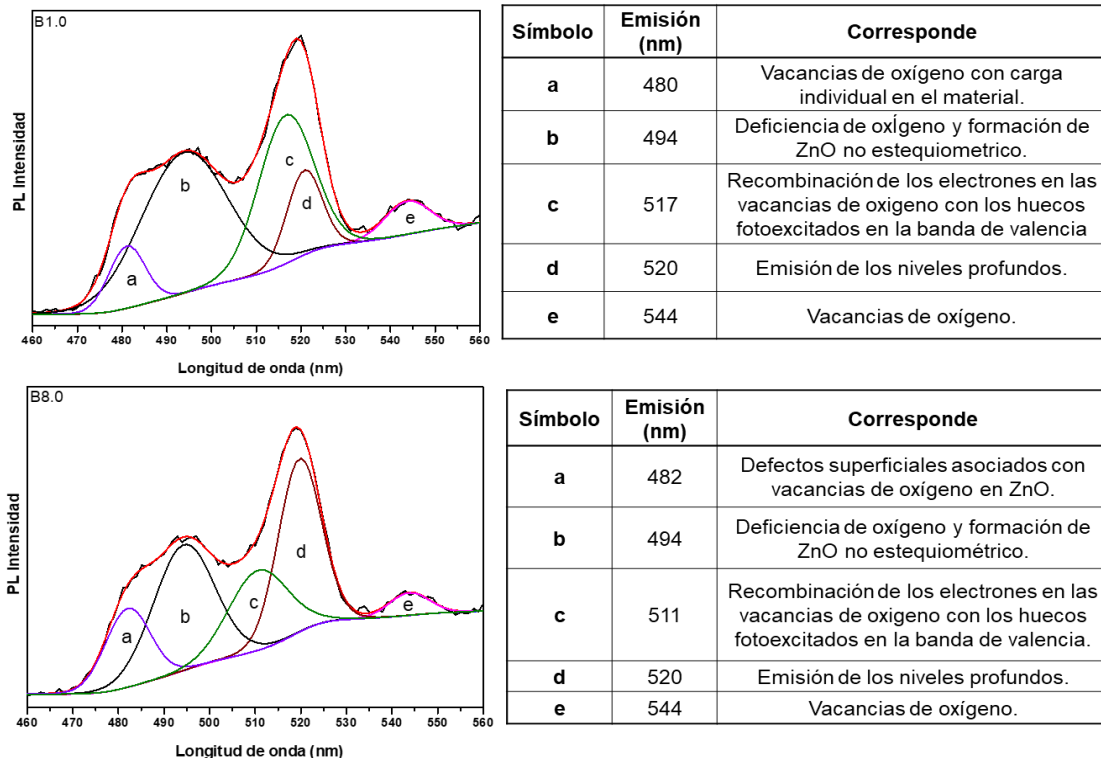
En la Figura 28, se muestra el comportamiento de la producción fotocatalítica de hidrógeno de cada una de las películas de ZTO depositadas a 10 y 15 W de potencia en el depósito de Sn. Siendo así que, la película B6.3 depositada con una potencia de 10 W y una presión de  $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr (Figura 28-a), generó alrededor de 68 μmol de hidrógeno. Mientras que, la película C8.0 depositada a 15 W de potencia con una presión de  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr produjo hasta 67 μmol de hidrógeno en un lapso de tres horas.



**Figura 28.** Producción de hidrógeno para películas depositadas (a) con 10W de potencia para Sn, (b) con 15W de potencia para Sn. Variando presiones de trabajo.

Como se observó previamente en el difractograma de la película B6.3 (Figura 19), ésta crece en el plano (101) de la fase de ZnO y, además, tiene una reflexión intensa de la fase de SnO<sub>2</sub> ortorrómbico que corresponde al plano (110). Así mismo y a diferencia de las otras muestras,

esta película cuenta con una contribución de menor intensidad de los planos (110), (101) y (211) de la fase de  $\text{SnO}_2$  tetragonal. Además, la película B6.3 presenta picos adicionales localizados en  $30.69^\circ$  y  $33.34^\circ$  en  $2\theta$ , que no se encuentran en las otras muestras, los cuales se asocian a las fases de Sn tetragonal y SnO tetragonal centrado en el cuerpo, respectivamente. Así mismo, el espectro de fotoluminiscencia de la película B6.3 presenta una mayor intensidad en la emisión en 390 nm, la cual se asocia a la superposición de la transición de  $\text{SnO}_2$  y ZTO. Por lo que, la intensidad de esta emisión comparada con la de las otras muestras, puede deberse a la contribución de las reflexiones localizadas en  $30.69^\circ$  y  $33.34^\circ$  que están asociados a la presencia del Sn. De igual manera, se observa una emisión entre 470 a 490 nm que corresponde a vacancias de oxígeno en el ZnO [46], que como ya se ha mencionado, éstas contribuyen a incrementar la producción fotocatalítica de hidrógeno. Cabe resaltar que, a pesar de que las muestras B1.0 y B8.0 (Figura 29) tienen una mayor intensidad en esta emisión (470 a 490 nm) así como en la emisión entre 510 a 530 nm, estas películas no presentan una actividad fotocatalítica considerable. Ya que, como se mencionó anteriormente la emisión en 520 nm está asociada a la emisión de los niveles profundos, los cuales actúan como trampas o centros de recombinación, disminuyendo la generación fotocatalítica de hidrógeno.

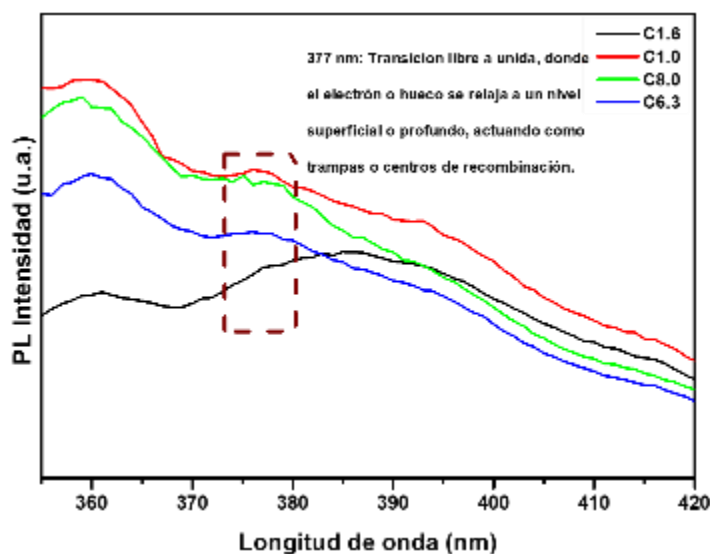


**Figura 29.** Deconvolución de PL de la película B1.0 y B8.0 depositada con 10W de potencia para Sn.

En el caso de las películas depositadas con 15 W de potencia de Sn, la película C8.0 produjo una mayor cantidad de hidrógeno (67  $\mu\text{mol}$ ) en un lapso de 3 horas. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos x, esta película cuenta con la presencia de las fases ZnO,  $\text{SnO}_2$  (ortorrómbico y tetragonal) así como las fases de ZTO. Aunado a esto, se observa que los picos localizados en  $30.67^\circ$ ,  $43.85^\circ$ ,  $44.95^\circ$  en  $2\theta$  y que corresponden a la fase Sn tetragonal centrado en el cuerpo, tienen una mayor intensidad en esta película en comparación con las otras películas.

En este caso, el espectro de fotoluminiscencia (Figura 27-b) muestra que todas las películas cuentan con la misma cantidad de emisiones, incluyendo las que se encuentran en el rango de 450 a 550 nm. En donde estas emisiones se han atribuido a defectos superficiales, vacancias y deficiencias de oxígeno, así como a emisiones en los niveles profundos [72,88]. Como se discutió en los resultados de la producción de hidrógeno de las películas depositadas con una potencia de 5 y 10 W de Sn, estos defectos han sido atribuidos a una baja eficiencia fotocatalítica. A pesar de que la intensidad de estas emisiones es considerable para la película

C8.0, en este caso, estas no son las que disminuyen la producción fotocatalítica. Pues esta película es la que produce una mayor cantidad de hidrógeno en comparación con el resto de las películas depositadas con 15 W de Sn. Analizando el espectro de fotoluminiscencia de todas las muestras (Figura 30), se observa que la intensidad de la emisión a 377 nm es mayor en las películas C1.6, C1.0 y C6.3. Como ya se mencionó, esta emisión está relacionada con la transición libre a unida, en donde el electrón o el hueco se relajan a un nivel superficial o profundo, actuando como trampas o centros de recombinación disminuyendo así la actividad fotocatalítica. Por lo que, estas películas no presentaron una alta producción fotocatalítica de hidrógeno en comparación con la película C8.0, donde la emisión a 377 nm no se hace presente.



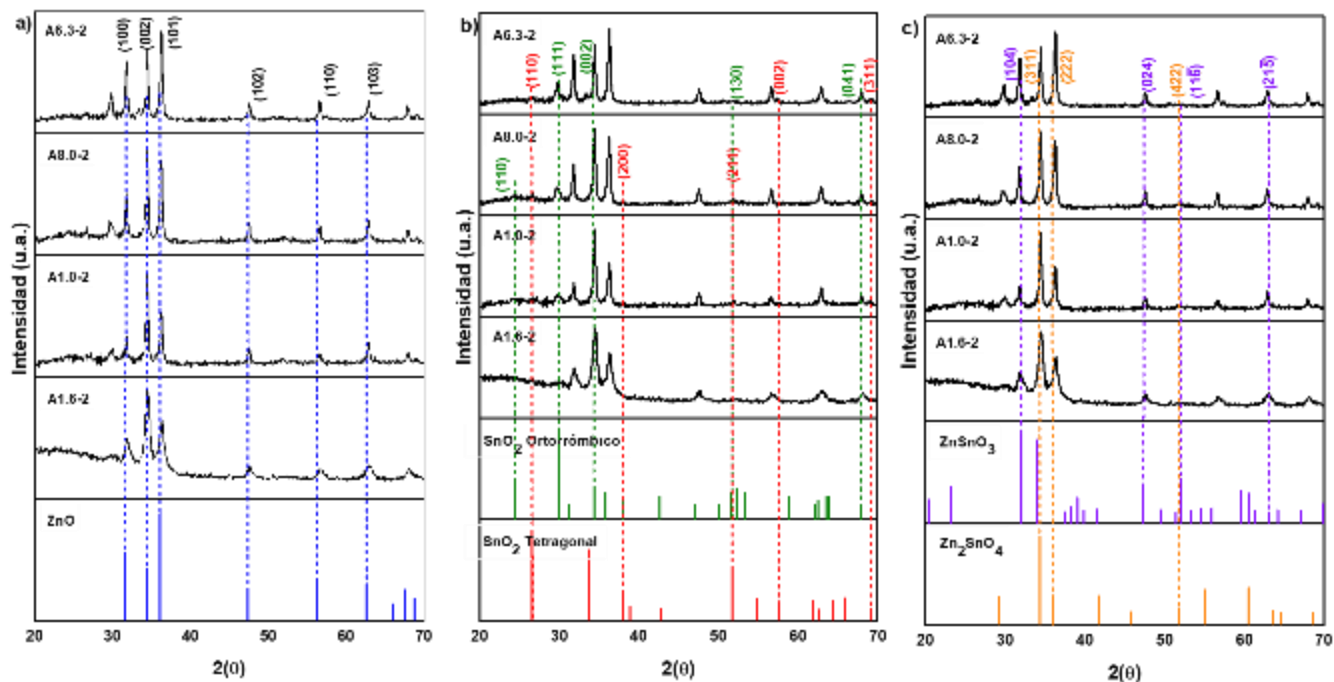
**Figura 30.** Espectro de PL en el rango de 360 a 420 nm correspondiente a las películas depositadas con 15W de potencia para Sn variando presiones de trabajo.

### 3.1.3 Variación de tiempo del tratamiento térmico: dos y tres horas.

En esta sección se aumentó el tiempo de tratamiento térmico empleado en las películas de ZTO, en intervalos de dos y tres horas. Esperando que, al aumentar el tiempo de tratamiento térmico se pueda formar el ZTO. En la sección 3.1.3.1.1 se presentarán los resultados correspondientes a las películas tratadas térmicamente a 500°C por 2 horas. Así mismo, en la sección 3.1.3.2.1 se presentarán los resultados de las películas que fueron tratadas a 500°C durante 3 horas.

#### 3.1.3.1 Difracción de Rayos X de las películas de ZTO con dos horas de tratamiento térmico.

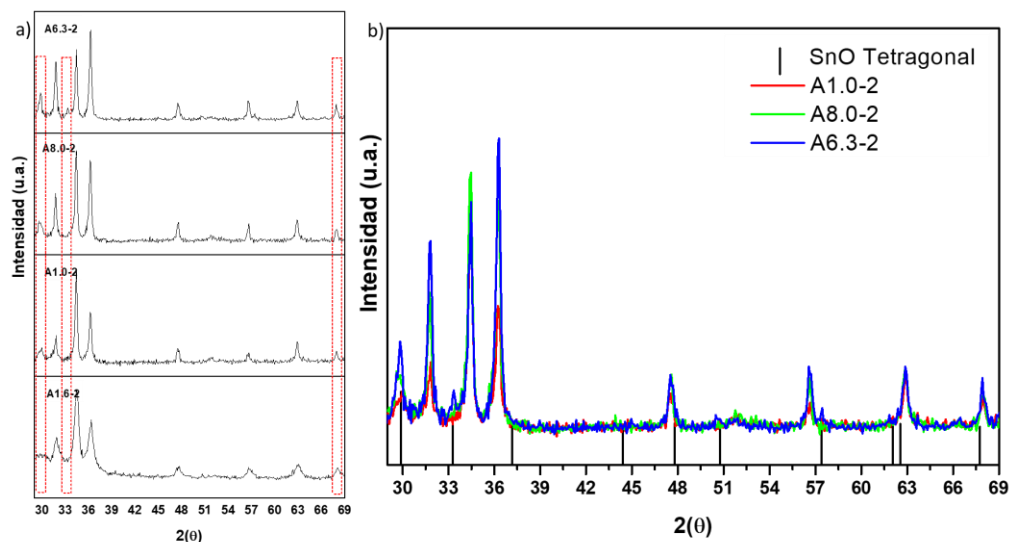
La Figura 31 presenta los difractogramas de las películas de ZTO depositadas con 5 W de potencia para el Sn y variando las presiones de trabajo en el depósito de cada muestra. Posteriormente, las películas fueron tratadas térmicamente por un tiempo de dos horas. De la Figura se observa que la mayoría de las reflexiones presentes corresponden a la fase de ZnO hexagonal (JCDS-01-079-0208). Donde las películas depositadas a presiones de trabajo mayores (películas A1.6-2 a A8.0-2) muestran que el ZnO crece preferencialmente en el plano (002). Mientras que, cuando el depósito se realiza a una menor presión de trabajo ( $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr) el crecimiento se da en el plano (101). Además, se presenta la fase de SnO<sub>2</sub> ortorrómbico (JCDS-00-029-1484) y tetragonal (JCDS-01-070-6153). Siendo así que, las reflexiones principales de los planos (110) y (111) correspondientes a la fase SnO<sub>2</sub> ortorrómbico, se hacen más intensas a partir de presiones de trabajo mayores ( $1.0 \times 10^{-2}$  y  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr). Mientras que, la reflexión en el plano (002) de la fase SnO<sub>2</sub> ortorrómbico se superpone al plano (002) de la fase de ZnO. Por otro lado, la reflexión principal del plano (110) de SnO<sub>2</sub> tetragonal se observa únicamente en las películas depositadas a bajas presiones ( $8.0 \times 10^{-3}$  y  $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr). En los difractogramas también se encuentran reflexiones que coinciden con las fases perovskita ortorrómbica (ZnSnO<sub>3</sub>) y espinela inversa (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) del ZTO (Figura 31-c). En donde las reflexiones principales de las fases del ZTO coinciden en posición con las reflexiones principales del ZnO. Siendo así que, los difractogramas no muestran que el tiempo de tratamiento térmico de dos horas influya de manera significativa en la formación de alguna de las fases de ZTO.



**Figura 31.** DRX de las películas depositadas con 5 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de (a) la fase ZnO, (b) las fases de SnO<sub>2</sub> y (c) la fases ZTO. Tratadas térmicamente en un lapso de dos horas.

Sin embargo, los difractogramas de las películas depositadas con 5 W de potencia de Sn y con dos horas de tratamiento térmico, muestran picos adicionales en 29.86°, 33.25° y 67.85° en 2 $\theta$ , los cuales no corresponden a ninguna de las fases anteriormente mencionadas. En la Figura 32 se observa que cada uno de estos picos corresponden a la fase de SnO tetragonal (JCDs-00-006-0395) donde los picos en 29.86° y 33.25° se definen a partir de las películas depositadas a  $1.0 \times 10^{-2}$  y  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr, respectivamente. Mientras que, el pico en 67.85° se presenta en todas las muestras, independientemente de la presión de trabajo utilizada. A diferencia de los difractogramas presentados en la sección 3.1.1.1 depositados a las mismas condiciones, pero con una hora de tratamiento térmico no muestran picos adicionales en ninguna de las películas.

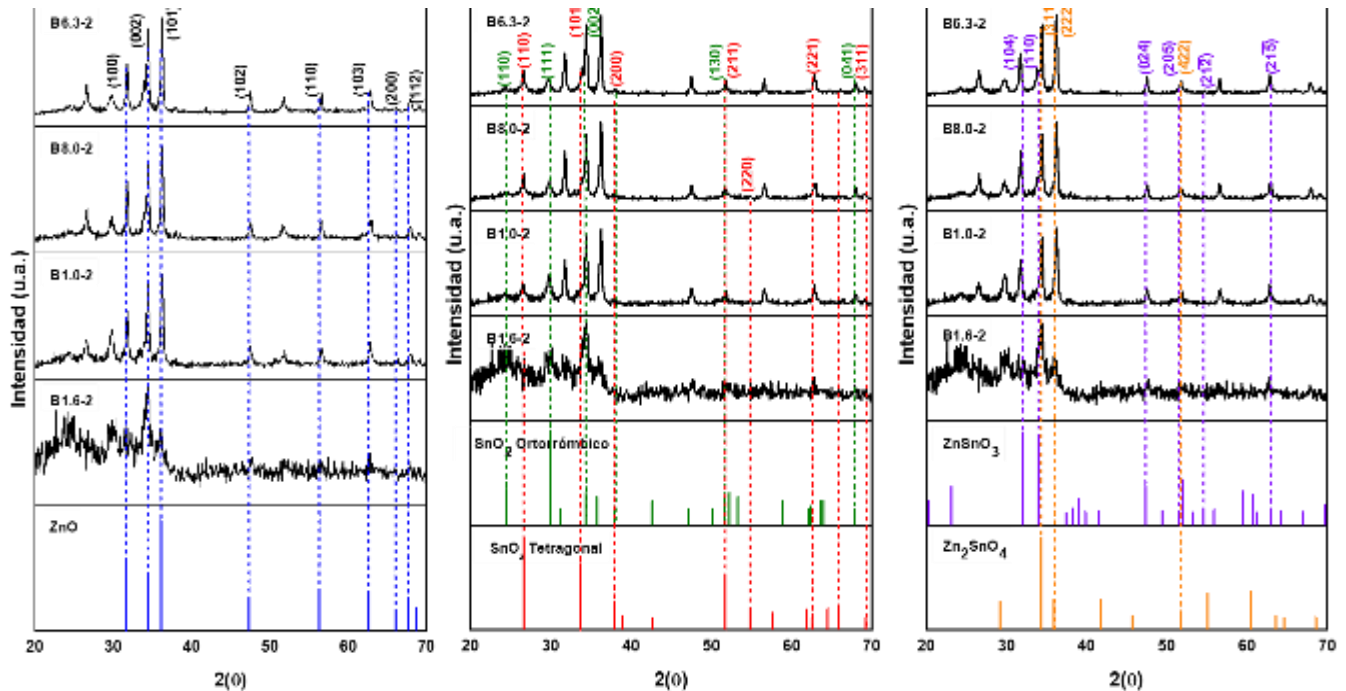




**Figura 32.** DRX de películas depositadas con 5 W de potencia, tratadas térmicamente en un lapso de dos horas. b) Reflexiones correspondientes a las fases de SnO tetragonal.

En cuanto a las películas depositadas a 10 W de potencia para Sn y con dos horas de tratamiento térmico, presentan un comportamiento similar a las películas con una hora de tratamiento térmico. Ya que, las reflexiones principales (Figura 33-a) también corresponden a la fase de ZnO hexagonal (JCDs-01-079-0208) y la película depositada a una mayor presión de trabajo ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr) se oriente en el plano (002) y conforme disminuye la presión de trabajo ya no hay una orientación preferencial. También se observa que al incrementar la potencia de depósito de Sn (10 W) y el tiempo de tratamiento térmico (2 horas), las reflexiones principales de las fases ortorrómbica y tetragonal de  $\text{SnO}_2$  se incrementan. Ya que los picos correspondientes a los plano principales (110) y (111) de la fase ortorrómbica, se observan a partir de la película depositada a una presión de  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr y conforme la presión de trabajo decrece la intensidad de los picos también disminuye. Por otro lado, los planos (110), (101) y (211) que corresponden a los picos principales de la fase tetragonal de  $\text{SnO}_2$ , se observan a partir de la película B1.0-2 la cual fue depositada a una presión de trabajo de  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr. Conforme disminuye la presión de trabajo en los depósitos de las películas la intensidad de estos picos incrementa. Siendo así que, en el difractograma correspondiente a la muestra B6.3-2 ( $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr) se puede observar la contribución del plano (101) de la fase de  $\text{SnO}_2$  tetragonal aún y cuando este plano se encuentra muy cercano al plano (002) de la fase de ZnO. Por lo que, al incrementar el tiempo de tratamiento térmico, la intensidad de los picos

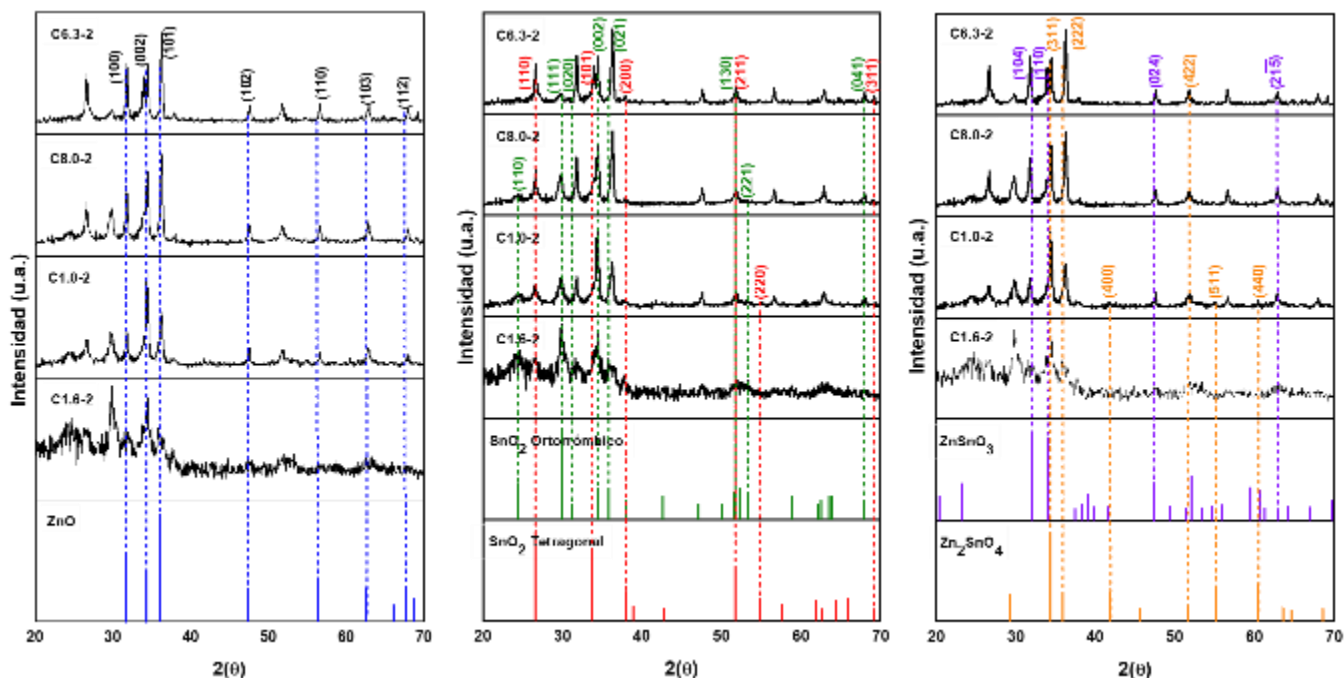
aumenta. Por otro lado, los picos principales de la fase  $\text{ZnSnO}_3$ , que corresponden a los planos (104) y (110) se sobrepone a uno de los picos principales del ZnO localizado en  $31.62^\circ$  y  $34.3^\circ$  en  $2\theta$ . Mientras que, el pico que corresponde al plano principal (311) de la fase  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  también se sobrepone al plano (002) de la fase de ZnO. Por lo tanto, para las fases de ZTO el incremento en el tiempo del tratamiento térmico no influye en el crecimiento de picos adicionales que comprueben la presencia de estas fases.



**Figura 33.** DRX de las películas depositadas con 10 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de a) la fase ZnO, b) las fases de  $\text{SnO}_2$  y c) la fases ZTO. Tratadas térmicamente en un lapso de dos horas.

En la Figura 34, se observan los difractogramas de las películas con dos horas de tratamiento térmico y depositadas con una potencia de 15 W para Sn, en donde la mayoría de las reflexiones corresponden tanto a la fase de ZnO como a las del  $\text{SnO}_2$  ortorrómbico y tetragonal. De ahí que, las películas C1.6-2 y C1.0-2 depositadas con las mayores presiones de trabajo ( $1.6 \times 10^{-2}$  y  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr) muestran un crecimiento preferencial en el plano (002) de la fase de ZnO, lo cual concuerda con los resultados de las películas tratadas térmicamente a una hora y con una potencia de 15 W de Sn. Así mismo, en la Figura 34-b se observan las reflexiones principales de los planos (110), (111) y (002) de la fase de  $\text{SnO}_2$  ortorrómbico (JCDs-00-029-1484), en donde los picos de los planos (111) y (002) se presentan en todas las películas

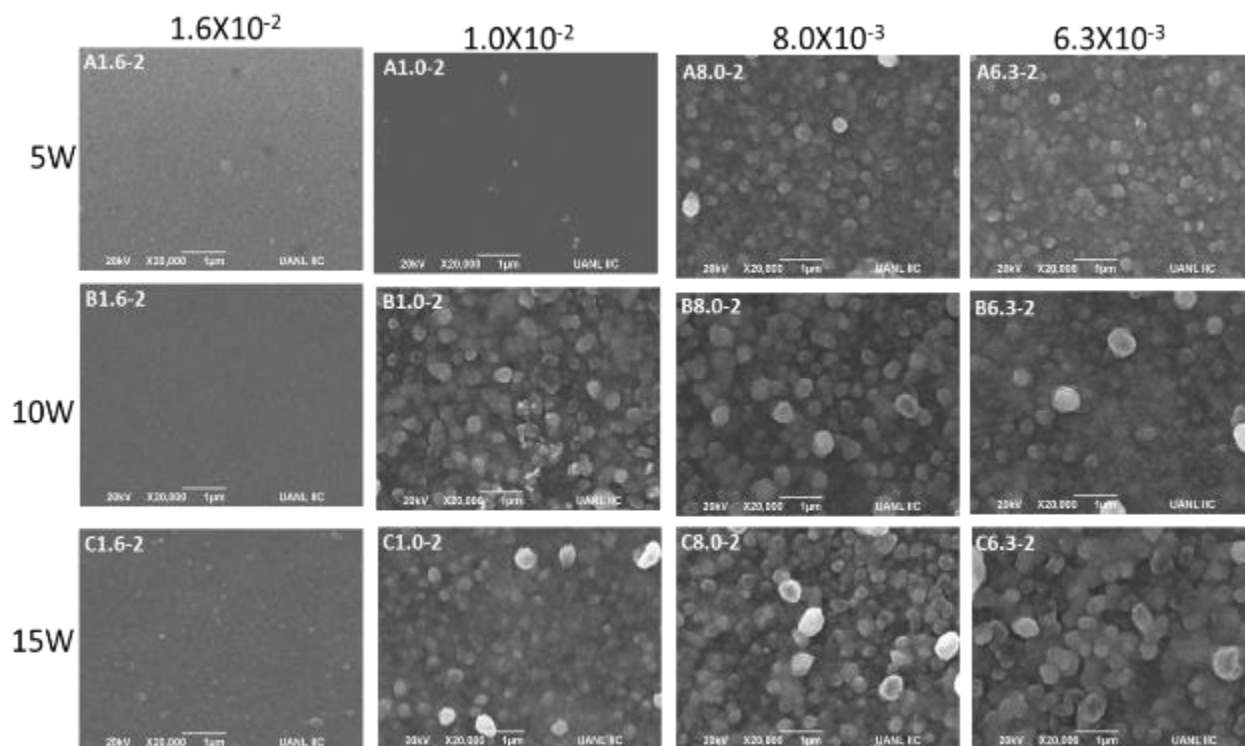
independientemente de las presiones de trabajo utilizadas durante el depósito. Sin embargo, estos picos decrecen al disminuir la presión de trabajo en el depósito, siendo así que, el pico correspondiente al plano (110) únicamente se encuentra en las muestras depositadas a presiones mayores de  $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr. Este comportamiento es similar al que presentan las películas con una hora de tratamiento térmico. En el caso del SnO<sub>2</sub> tetragonal (JCDs-01-070-6153), todas las películas presentan los picos correspondientes a los planos principales (110) y (211) de esta fase. Lo que concuerda con las películas calcinadas a una hora, ya que estos picos también se definen conforme la presión de trabajo disminuye. Sin embargo, cuando se incrementa el tiempo de tratamiento térmico una hora más, el pico correspondiente al plano (101) en la muestra C6.3-2 se puede distinguir de la reflexión correspondiente al plano (002) de la fase de ZnO y ser atribuido directamente a la fase del SnO<sub>2</sub> tetragonal. Finalmente, en la Figura 34-c se observa que las reflexiones de los planos principales (104), (110) y (024) de la fase ZnSnO<sub>3</sub> de ZTO, también se traslapan con los picos relacionados a los planos principales de la fase de ZnO y SnO<sub>2</sub> tal y como ocurre con las películas con una hora de tratamiento térmico. Lo mismo ocurre con el plano (311) de la fase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> de ZTO tratada a dos horas. Sin embargo y a diferencia de las películas tratadas térmicamente durante una hora, la película C1.0-2 depositada a una presión de  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr muestra las reflexiones localizadas en 55.12° y 60.49° en 2 $\theta$  y que corresponden a los planos (440) y (511) de la fase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Siendo esta película la que muestra por primera vez una mayor contribución de esta fase.



**Figura 34.** DRX de las películas depositadas con 15 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de a) la fase ZnO, b) las fases de SnO<sub>2</sub> y c) patrón de la fases ZTO de las películas depositadas con 15 W y con dos horas de tratamiento térmico.

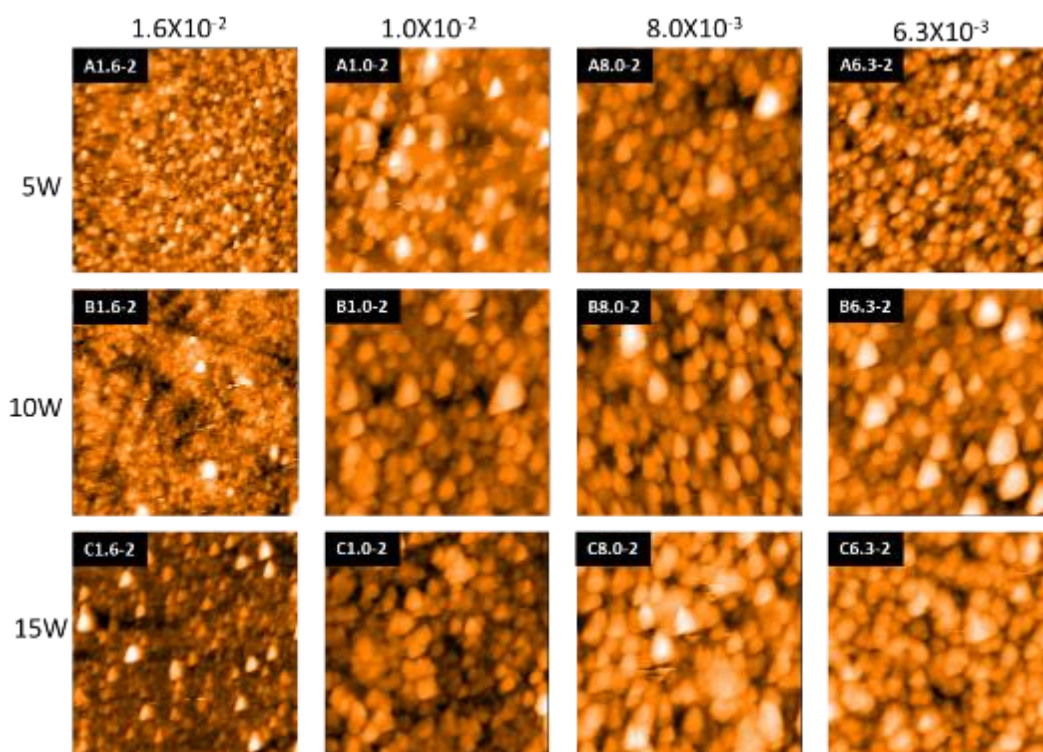
### 3.1.3.2 Morfología – MEB / MFA.

Para conocer la morfología de las películas delgadas de ZTO, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 35 se observa que todas películas están homogéneamente recubiertas y que el tipo de morfología cambia al aumentar la potencia en el depósito de Sn y al disminuir la presión de trabajo en los diferentes depósitos. Siendo así que, las películas depositadas con 5 W de potencia en el depósito de Sn cuentan con partículas de tipo esféricas. Mientras que, al aumentar a 10 y 15 W la potencia de depósito de Sn las partículas lucen más alargadas. Además, se puede observar que el tamaño de las partículas aumenta cuando las películas son depositadas a presiones de trabajo menores a  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr. Cabe resaltar, que el tiempo de resiliencia en el tratamiento térmico no provocó cambios en la morfología.



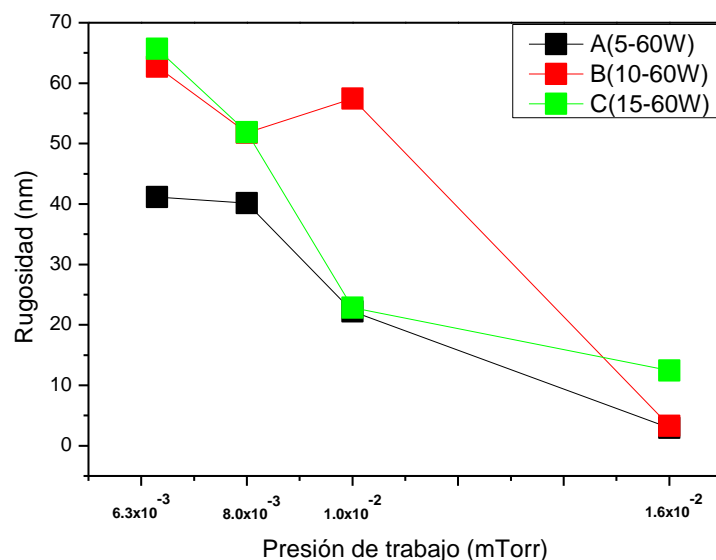
**Figura 35.** Morfología caracterizada por MEB de películas de ZTO depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia, tratadas térmicamente en un lapso de dos horas.

En la Figura 36 se muestran las imágenes de AFM correspondientes a las películas de ZTO depositadas a diferente potencia de Sn en un área de medición de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . En donde se aprecia que la superficie de todas las películas está totalmente recubierta, además de que las partículas se encuentran aglomeradas. Además, se observa que el tiempo del tratamiento térmico empleado (dos horas) no propicia ninguna variación en el tipo de morfología en las muestras.



**Figura 36.** Morfología caracterizada por MFA de películas de ZTO depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia, tratadas térmicamente en un lapso de dos horas.

Por otro lado, la Figura 37 presenta el valor de la rugosidad obtenida para cada una de las muestras. En donde, se observa que la rugosidad disminuye conforme la presión de trabajo aumenta, y al incrementar la cantidad de Sn el valor de la rugosidad también aumenta. Siendo así que la muestra C6.3-2 tiene una rugosidad 4.5 veces mayor que la muestra C1.6-2. Este comportamiento se repite en todas las muestras, a excepción de la película depositada a una presión de trabajo de  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr y 10 W de potencia en donde la rugosidad es de 57 nm sobrepasando la rugosidad de 23 nm obtenida por la película depositada a 15 W con la misma presión de trabajo.



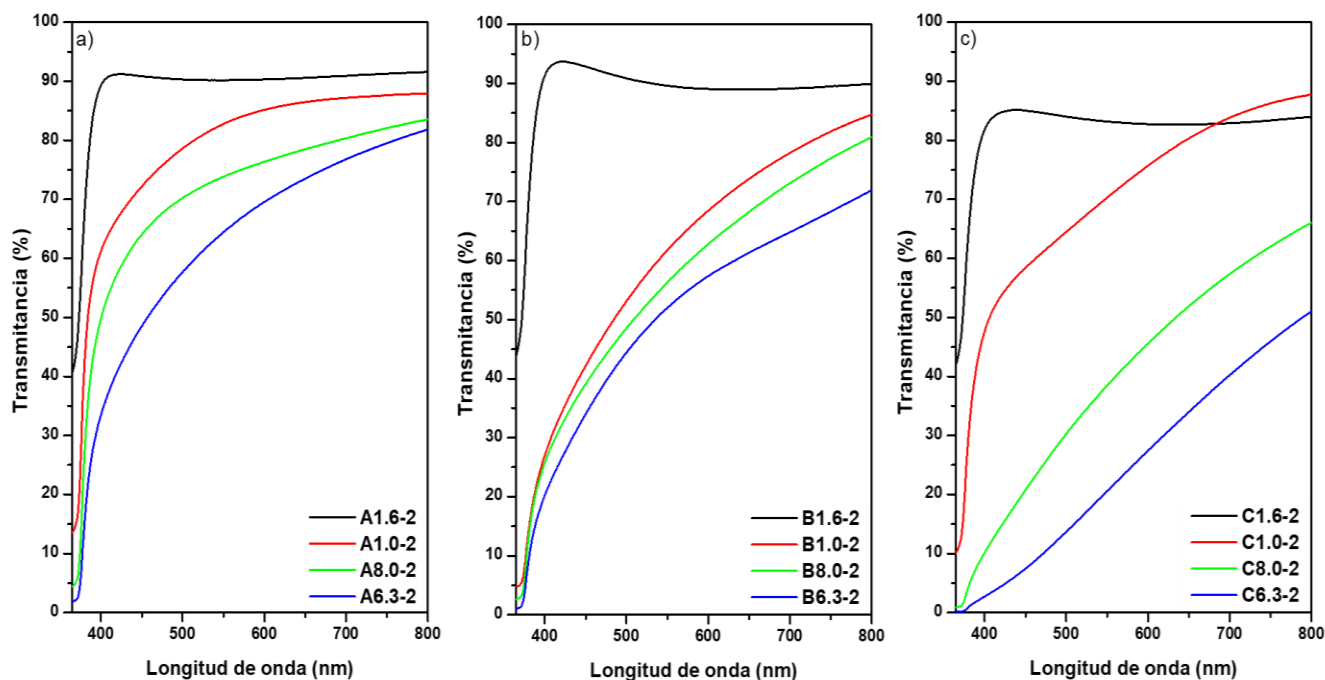
**Figura 37.** Gráfica de Rugosidad-Presión de trabajo para las películas depositadas con 5, 10 y 15 W de potencia tratadas térmicamente en un lapso de dos horas.

### 3.1.3.3 Espectroscopía UV-Vis.

La Figura 38 muestra el porcentaje de transmitancia de las películas de ZTO tratadas a 500°C por un tiempo de dos horas. En donde se observa que, estas películas presentan un comportamiento similar al obtenido por las películas con una hora de tratamiento térmico. Ya que, las películas depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia en el Sn y con una presión de trabajo de  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr son transparentes en la región visible y tienen un porcentaje de transmitancia por arriba del 80%. Además de que, conforme disminuye la presión de trabajo el valor del porcentaje de transmitancia también disminuye.

Es posible observar que las películas exhiben un porcentaje de transmitancia menor, conforme aumenta la potencia de depósito de Sn en 5, 10 y 15 W, este comportamiento también se presentó con las películas depositadas a 500°C por una hora. Como se mencionó anteriormente, el aumento de la rugosidad favorece la dispersión de la luz sobre la superficie, provocando así que el valor de la transmitancia decrezca, tal y como se menciona en la bibliografía [47].





**Figura 38.** Porcentaje de transmitancia de las películas delgadas de ZTO depositadas con a) 5 W de potencia, b) 10 W de potencia y c) 15 W de potencia para Sn. Tratadas térmicamente en un lapso de dos horas.

Los valores del *band gap* ( $E_g$ ) se calcularon utilizando la gráfica de Tauc. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 10, los cuales están en concordancia con lo reportado en la bibliografía para el valor de *band gap* del semiconductor ZTO [90,91].

**Tabla 10** Valores de  $E_g$  para las películas depositada a 5, 10 y 15 W tratadas térmicamente en un lapso de dos horas.

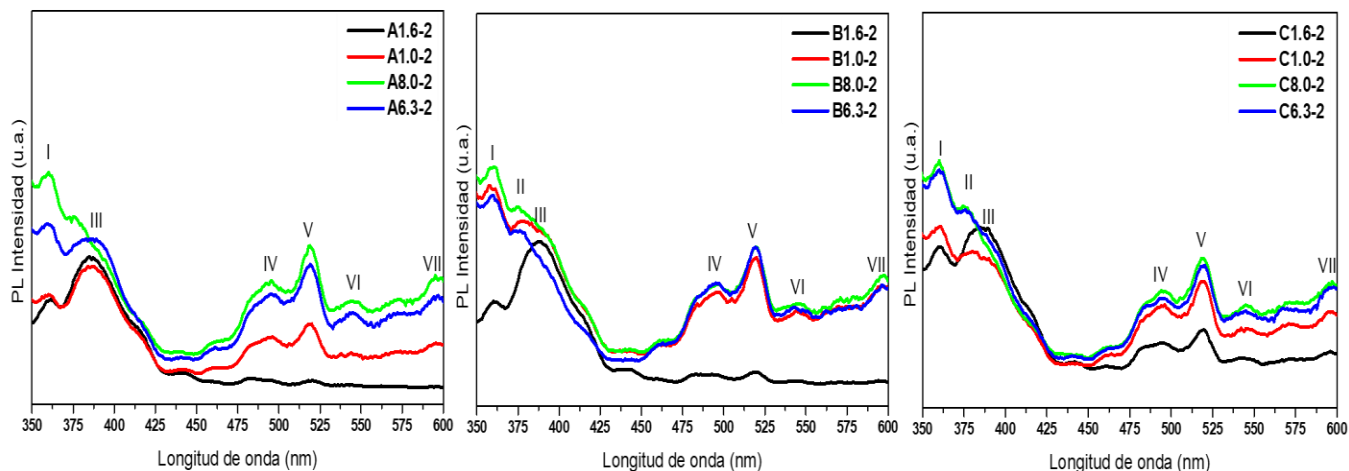
Muestra	Band gap	Muestra	Band gap	Muestra	Band gap
A 1.6-2	3.25	B 1.6-2	3.26	C 1.6-2	3.25
A 1.0-2	3.20	B 1.0-2	3.23	C 1.0-2	3.25
A 8.0-2	3.27	B 8.0-2	3.26	C 8.0-2	3.25
A 6.3-2	3.27	B 6.3-2	3.27	C 6.3-2	3.22



#### 3.1.3.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

En la Figura 39 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZTO, tratadas a 500°C por dos horas. Las mediciones fueron realizadas con una excitación de 360 nm, cercana al valor de *band gap* del semiconductor ZTO. En donde, la cantidad de emisiones encontradas en cada espectro de fotoluminiscencia (PL), aumenta conforme decrece la cantidad de potencia de depósito de Sn. Siendo así que, todas las película depositada a 5 W independientemente de la presión de trabajo utilizada en el depósito, cuentan con dos emisiones correspondientes a 360 nm y 390 nm las cuales se asocian a la emisión de banda a banda de ZnO o a la superposición de la transición de SnO<sub>2</sub> y ZTO [70,71]. Por otro lado, las películas depositadas a 5 W de potencia (A1.0-2, A8.0-2 y A6.3-2) y depositadas a presiones de trabajo menores a  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr, presentan las emisiones en el rango de 490 nm a 545 nm, así como en la longitud de onda de 595 nm. Al igual que las películas con una hora de tratamiento térmico, estas emisiones están relacionadas con deficiencias de oxígeno, zinc intersticial y no estequiométrico [16], así como vacancias de oxígeno y Sn, además de O<sub>2</sub> intersticial [42]. Por otra parte, todas las películas depositadas a 10 W de potencia de Sn cuentan con la emisión a 360 nm, la cual se asocia con el *band gap* del ZTO. Mientras que, la emisión a 520 nm está reportada como el surgimiento de zinc intersticial y vacancias de oxígeno [70,72]. Así mismo, la emisión a 377 nm está relacionada con trampas y estados de defecto en la interfaz del sustrato y la película [48] y se observa únicamente en la muestra B8.0-2 depositada a una presión de trabajo menor ( $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr). A mayor longitud de onda, las películas B1.0-2 y B1.6-2 depositadas con presiones de trabajo mayores  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr y  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr, respectivamente, presentan la emisión a 390 nm, la cual está asociada con la emisión de banda a banda de ZnO o con la superposición de la transición de SnO<sub>2</sub> y ZTO. A partir, de la longitud de onda de 450 nm, las emisiones en 490 nm, 545 nm y 595 nm del espectro de fotoluminiscencia se presentan en las películas depositadas a presiones de trabajo menor a  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr. En donde, estas emisiones han sido asociadas a vacancias de oxígeno y Sn, formación de Zn no estequiométrico, así como zinc intersticial y a la recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial [16]. En lo que respecta a las películas depositadas a 15 W en la potencia de depósito de Sn, las muestras presentan una mayor contribución de defectos, los cuales se indican en la Tabla 11. Ya que se observa que todas las muestras, independientemente de la presión de trabajo utilizado

en el depósito, cuentan con las emisiones en 360 nm, 490 nm, 520 nm, 545 nm y 595 nm. Sin embargo, la emisión a 377 nm que está asociada a trampas y estados de defecto en la interfaz del sustrato y la película, únicamente se observan en las muestras C8.0-2 y C6.3-2 depositadas a presiones de trabajo menores ( $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr y  $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr). Mientras que, la emisión a 390 nm, relacionada al *band gap* del ZnO o a la superposición de la transición de SnO<sub>2</sub> y ZTO se presenta en la muestra C1.6-2 depositada con la mayor presión de trabajo ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr).



**Figura 39.** Espectro de PL para películas depositadas con (a) 5 W, b) 10W y c) 15W de potencia para Sn. Tratadas térmicamente con un lapso de dos horas.

**Tabla 11** Emisiones de PL para películas depositadas a 5, 10 y 15 W tratadas térmicamente con un lapso de dos horas.

Símbolo	FOTOLUMINISCENCIA (PL)
I	<b>360 nm:</b> Emisión de banda a banda de ZTO.
II	<b>377 nm:</b> Trampas y estados de defecto en la interfaz del sustrato y la película.
III	<b>390 nm:</b> Emisión de banda a banda de ZnO o a la superposición de la transición de SnO <sub>2</sub> y ZTO.
IV	<b>490 nm:</b> Deficiencia de oxígeno y formación de ZnO no estequiométrico.
V	<b>520 nm:</b> Surgimiento de zinc intersticial y vacancias de oxígeno.
VI	<b>545 nm:</b> Vacancias de oxígeno
VII	<b>595 nm:</b> Recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial.

El comportamiento y la presencia de estas bandas de emisión son similares a la que se presentan en las películas depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia para el depósito Sn tratadas a 500°C por una hora en la sección 3.1.1.4 y 3.1.2.4.

### 3.1.3.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno.

En la Tabla 12 se muestra la mayor producción fotocatalítica de hidrógeno de las películas tratadas térmicamente durante dos horas. Se observa que, al aumentar el tiempo de tratamiento térmico las películas depositadas a una presión de  $6.3 \times 10^{-3}$  y  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr con 10 y 15 W, respectivamente, son las que producen la mayor cantidad de hidrógeno al igual que las películas que fueron tratadas durante una hora. Así mismo, se observa que la película B1.6-2 ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr) produce una cantidad similar de hidrógeno (15  $\mu\text{mol}$ ) al obtenido por la película B6.3-2 (16  $\mu\text{mol}$ ), como se presenta en la Figura 40. Sin embargo, en el caso de las películas depositadas con una potencia de 5W de Sn, la película con una mayor producción de hidrógeno no tiene las mismas condiciones de depósito (presión de trabajo) que la muestra tratada térmicamente a una hora (A1.6). Ya que, al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, una hora más, la película depositada a una menor presión de trabajo ( $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr) es la que genera una mayor cantidad de hidrógeno en comparación con la película A1.6 con una hora de tratamiento y depositada a una mayor presión de trabajo ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr) (42  $\mu\text{mol}$ ).

**Tabla 12** Cantidad de  $\text{H}_2$  generado vía fotocatálisis de las películas tratadas térmicamente con un lapso de dos horas.

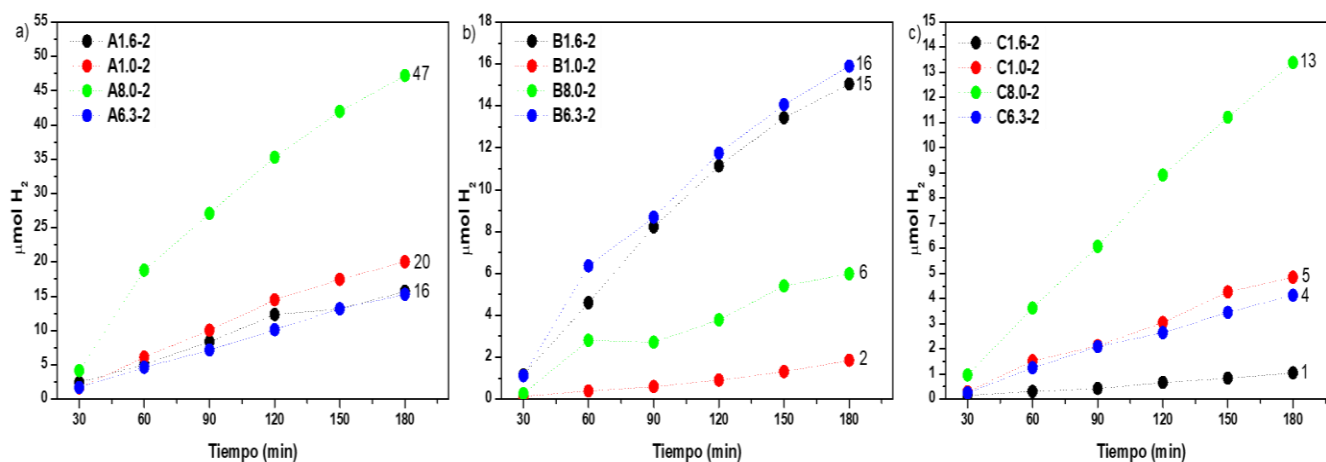
Potencia (W)	Presión de trabajo (mTorr)	Producción de $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}$ )
5 (A)	$8.0 \times 10^{-3}$	47
10 (B)	$1.6 \times 10^{-2}$	15
10 (B)	$6.3 \times 10^{-3}$	16
15 (C)	$8.0 \times 10^{-3}$	13

En el difractograma de la película A8.0-2 (Figura 31), que fue la que produjo una mayor cantidad de hidrógeno, se observó que esta cuenta con picos adicionales que corresponden a la fase de SnO tetragonal ( $29.86^\circ$ ,  $33.25^\circ$  y  $67.85^\circ$ ). En donde estos picos solo se presentan en las

películas tratadas a dos horas. De los cuales el pico en  $33.25^\circ$  solo se hace presente en las películas A8.0-2 y A6.3-2 (Figura 32). Aunado a esto, el espectro de fotoluminiscencia (Figura 39-a), muestra que todas las películas presentan casi la misma cantidad de emisiones. Excepto por las emisiones en el rango de longitud de onda entre 370 a 420 nm, en donde la película A8.0-2 es la única que carece de la emisión en este rango. Diferentes autores han asociado estas emisiones con trampas y estados de defectos en la superficie del sustrato y la película, así como recombinación del excitón y defectos tales como vacancias de  $O_2$  y Sn, además de  $O_2$  intersticial [92,93] lo cual limita la producción de hidrógeno en esas muestras.

Por otro lado, del difractograma de la película B6.3-2 depositada a una menor presión de trabajo ( $6.3 \times 10^{-3}$  mTorr) se observó que presenta por primera vez la contribución de uno de los planos principales (101) de la fase de  $SnO_2$  tetragonal, ya que se logra observar aún y cuando este plano se encuentra muy cercano al plano (002) de la fase de ZnO. Por lo que, el incremento de una a dos horas de tratamiento térmico permite que este plano crezca a diferencia de la misma muestra depositada con las mismas condiciones, pero con una hora de tratamiento, la cual no presenta esta contribución. En relación con los resultados de PL, la película B6.3-2 no presenta las emisiones en el rango de longitud de onda entre 370 a 420 nm en comparación con las otras películas de esta gráfica. Que como se mencionó anteriormente, las emisiones dentro de este rango están asociadas a trampas y estados de defectos en la superficie del sustrato y la película, así como recombinación del excitón y defectos tales como vacancias de  $O_2$  y Sn, además de  $O_2$  intersticial [92,93]. La baja contribución de esta emisión permite que esta película pueda producir la mayor cantidad de hidrógeno. Este comportamiento es similar al que ocurre con las películas tratadas a una hora, donde la película B6.3 depositada con 10 W de potencia de Sn, fue también la única película que no cuenta con dicha emisión y la que generó la mayor producción fotocatalítica de hidrógeno. Así mismo, en esta grafica también se observa la película B1.6-2 (Figura 40-b), la cual si presenta las emisiones en el rango entre 370 a 420 nm. Pero a diferencia de las otras películas, ésta no tiene la contribución de las emisiones a partir de los 475 nm. En donde estas emisiones fueron asociadas a vacancias de oxígeno, formación de Zn no estequiométrico, así como zinc intersticial y a la recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial [94-96]. Por lo que, el hidrógeno producido por esta película puede ser debido a esta emisión.

En lo que respecta al espectro de PL de la película C8.0-2, tampoco presenta las emisiones en el rango de longitud de onda entre 380 a 420 nm. Y como se mencionó anteriormente, las emisiones en este rango contribuyen a una baja actividad fotocatalítica. Ya que están asociadas a la recombinación del excitón y defectos tales como vacancias de  $O_2$  y Sn, además de  $O_2$  intersticial [16].

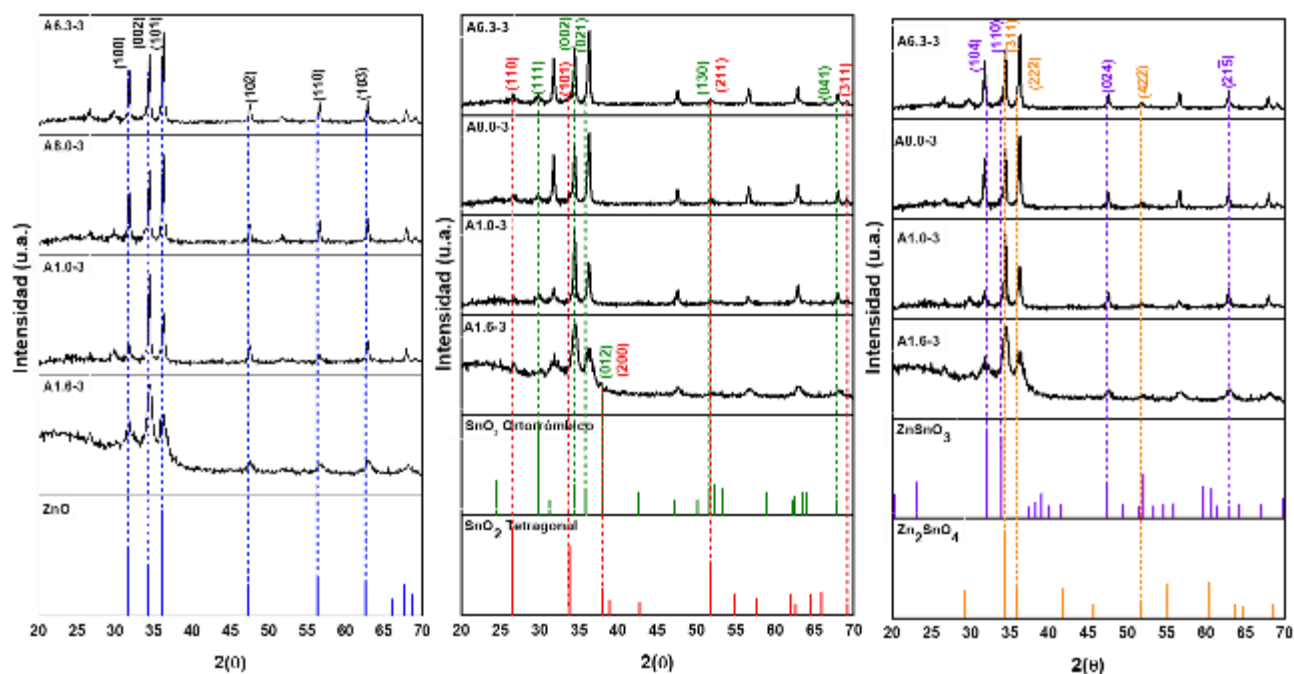


**Figura 40.** Producción de hidrógeno para películas depositadas con (a) 5 W de potencia, b) 10W de potencia para Sn, (c) 15W de potencia para Sn. Tratadas térmicamente con un lapso de dos horas.

### 3.1.3.6 Difracción de Rayos X de las películas de ZTO con tres horas de tratamiento térmico

Los difractogramas de las películas de ZTO tratadas térmicamente por tres horas y depositadas con 5 W de potencia para el Sn, en las cuales se variaron las presiones de trabajo en el depósito de cada una. En la Figura 41-a se observa que la mayoría de las reflexiones corresponden a la fase de ZnO hexagonal (JCDs-01-079-0208). Donde las películas depositadas a presiones de trabajo mayores (películas A1.6-3 y A1.0-3) muestran que el ZnO crece preferencialmente en el plano (002). Mientras que, A8.0-3 y A6.3-3 que fueron depositadas a presiones de trabajo menores a  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr, el crecimiento se da en el plano (101). Así mismo, se observa la fase de  $SnO_2$  ortorrómbico (JCDs-00-029-1484) y tetragonal (JCDs-01-070-6153). Este comportamiento es similar al reportado en las películas depositadas tratadas térmicamente a una y dos horas con una potencia similar de Sn. Pero a diferencia de estas películas, cuando se realiza el tratamiento en un intervalo de tres horas, la reflexión principal correspondiente al plano (111) de la fase  $SnO_2$  ortorrómbico, tiene la misma intensidad en todas las películas,

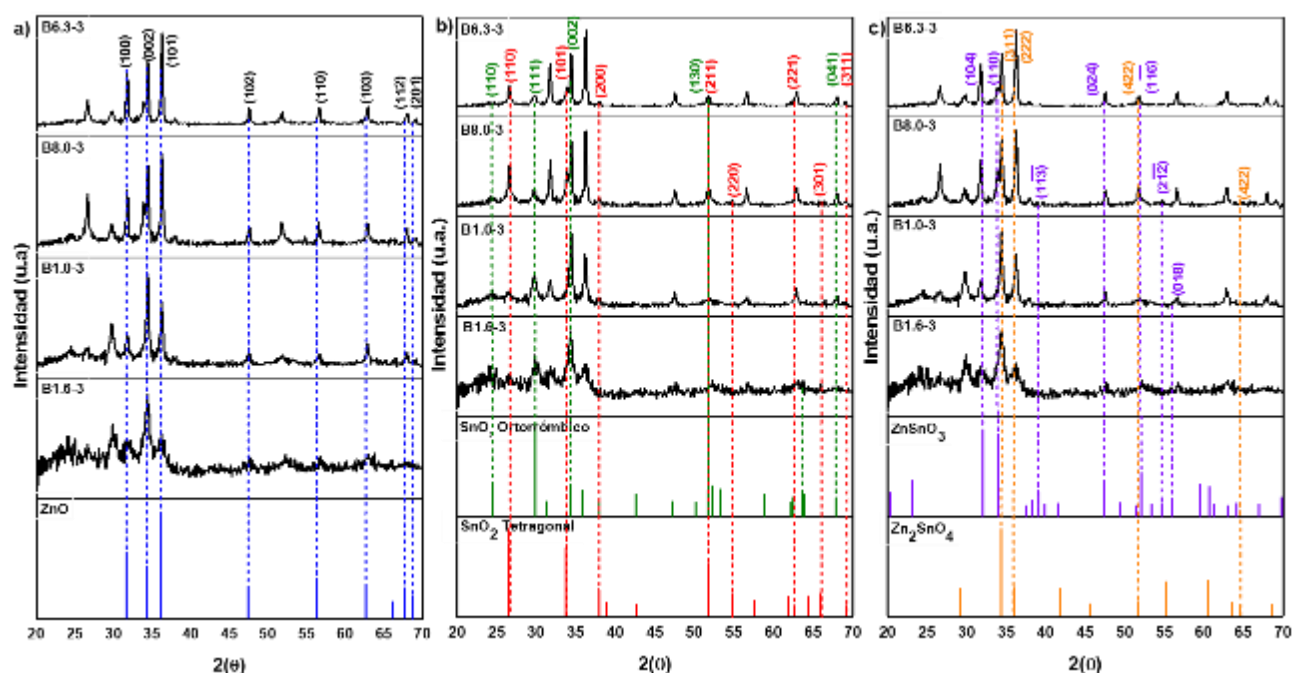
independientemente de la presión de trabajo utilizada. A este mismo tiempo de tratamiento térmico, la reflexión en el plano (110), no se observa al igual que en las películas tratadas a una hora. Por otro lado, las reflexiones principales de la fase de  $\text{SnO}_2$  tetragonal en los planos (101), (110) y (211) se observan en todas las películas, de ahí que las reflexiones se definen conforme disminuye la presión de trabajo. En cuanto a las fases de ZTO, perovskita ortorrómbica ( $\text{ZnSnO}_3$ ) y espinela inversa ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ), las reflexiones principales de estas fases coinciden en posición con las reflexiones principales del ZnO. Por lo que, los difractogramas no muestran que el incremento en el tiempo de tratamiento térmico, de dos a tres horas, influya de manera significativa en la formación de alguna de las fases de ZTO.



**Figura 41.** DRX de las películas depositadas con 5 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de (a) la fase ZnO, (b) las fases de  $\text{SnO}_2$  y (c) la fases ZTO. Tratadas térmicamente en un lapso de tres horas.

De acuerdo con la Figura 42-b, las películas depositadas a 10 W de potencia para Sn con un tratamiento térmico de tres horas, muestra que estas presentan un comportamiento similar a las películas tratadas térmicamente por dos horas. Ya que, la mayoría de las reflexiones principales también corresponden a la fase de ZnO hexagonal (JCDs-01-079-0208) y las películas depositadas con presiones de trabajo mayores a  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr se orientan en el plano (002). Así mismo, se observa que al incrementar de 5 a 10 W la potencia de depósito de Sn y el tiempo de tratamiento térmico (3 horas), la cantidad de las reflexiones principales de las

fases ortorrómbica y tetragonal de  $\text{SnO}_2$  también se incrementan. Caso contrario a las películas con dos horas de tratamiento, en donde al aumentar el tiempo de tratamiento térmico todas las películas presentan las reflexiones correspondientes a los plano principales (110) y (111) de la fase ortorrómbica de  $\text{SnO}_2$ , a excepción de la película B6.3-3 en la cual no se observa el plano (110). En cuanto, los planos (110), (101) y (211) que corresponden a los picos principales de la fase tetragonal de  $\text{SnO}_2$ , se observan en todas las películas y conforme disminuye la presión de trabajo en los depósitos de estas, la intensidad de estos picos incrementa. Por otro lado, los picos principales de las fases del ZTO se siguen sobreponiendo con los picos principales de  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  tetragonal. Lo que indica que el incremento en el tiempo del tratamiento térmico no influye en el crecimiento de picos adicionales que comprueben la presencia de estas fases.

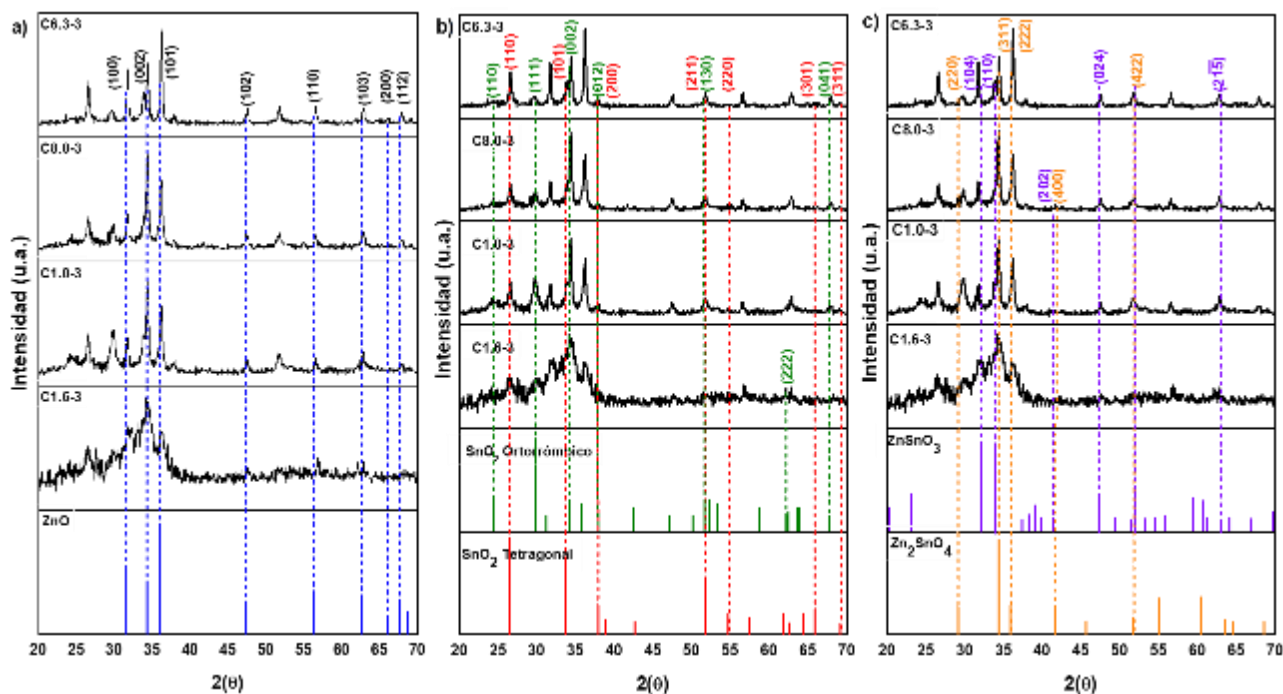


**Figura 42.** DRX de las películas depositadas con 10 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de (a) la fase  $\text{ZnO}$ , (b) las fases de  $\text{SnO}_2$  y (c) la fases ZTO. Tratadas térmicamente en un lapso de tres horas.

Por otro lado, la Figura 43-b, muestra los difractogramas de las películas depositadas con 15 W de potencia para el Sn, tratadas térmicamente con un lapso de tres horas. En donde se observa que, el tiempo de tratamiento térmico no cambia la mayoría de las reflexiones de los difractogramas, los cuales corresponden tanto a la fase de  $\text{ZnO}$  como a las del  $\text{SnO}_2$  ortorrómbico y tetragonal. Lo que hay que resaltar es que, al aumentar el tiempo de tratamiento



térmico a tres horas, las reflexiones de los planos (400), (511) y (440) de la fase  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ya no se hacen presentes como en el caso de las películas con dos horas de tratamiento térmico. Siendo así que el incremento en el intervalo de tiempo del tratamiento térmico disminuye en la contribución de esta fase.



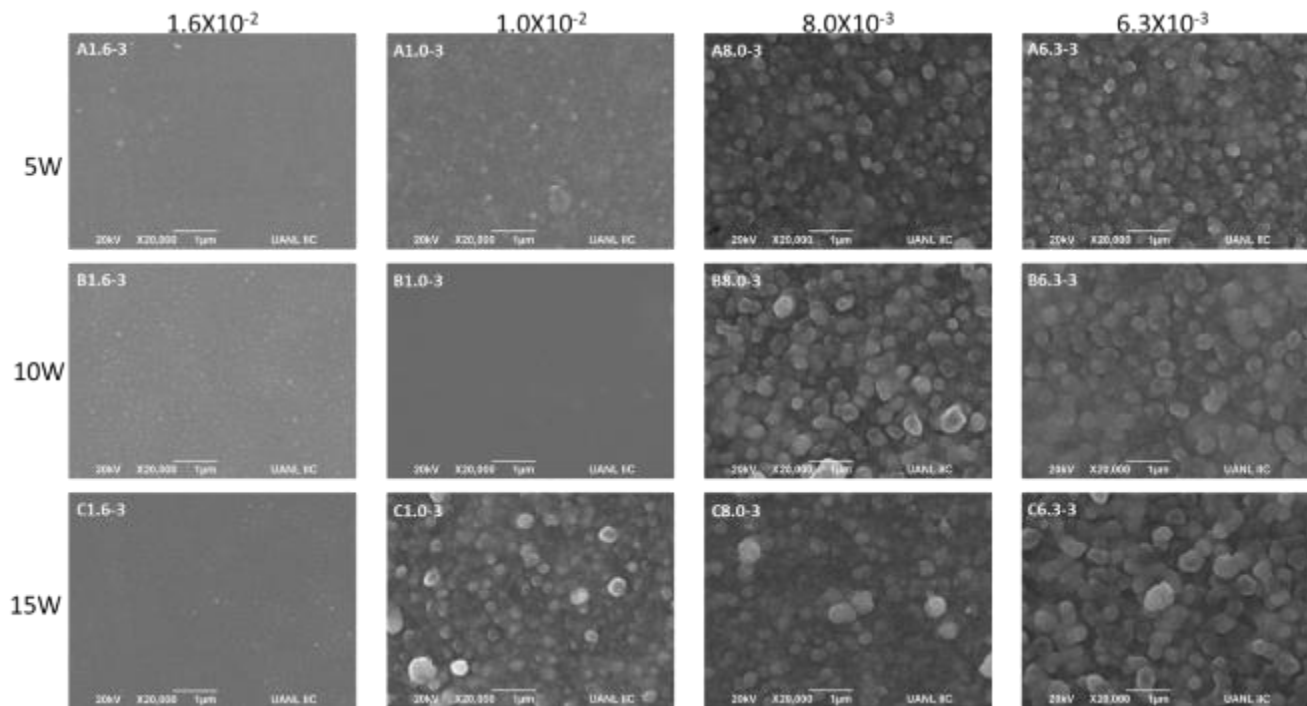
**Figura 43.** DRX de las películas depositadas con 15 W de potencia para Sn, correspondiente a las reflexiones de (a) la fase ZnO, (b) las fases de SnO<sub>2</sub> y (c) la fases ZTO. Tratadas térmicamente en un lapso de tres horas.

### 3.1.3.7 Morfología – MEB / MFA.

En la Figura 44 se muestran las micrografías correspondientes a las películas tratadas térmicamente en un lapso de tres horas y depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia para Sn. Se puede observar que todas las películas, al igual que las calcinadas con una y dos horas, están homogéneamente recubiertas y que la morfología cambia tanto al incrementar la potencia en el depósito de Sn, así como al disminuir la presión de trabajo en los diferentes depósitos. Siendo así que, las películas depositadas con 5W de potencia de Sn presentan partículas de tipo esféricas. Mientras que, al aumentar la potencia a 10 y 15 W de Sn, las partículas se ven más alargadas. Cabe resaltar que con el incremento en el tiempo de tratamiento térmico (hasta tres horas) el tamaño de las partículas aumentó. Ya que estas películas tienen un tamaño de

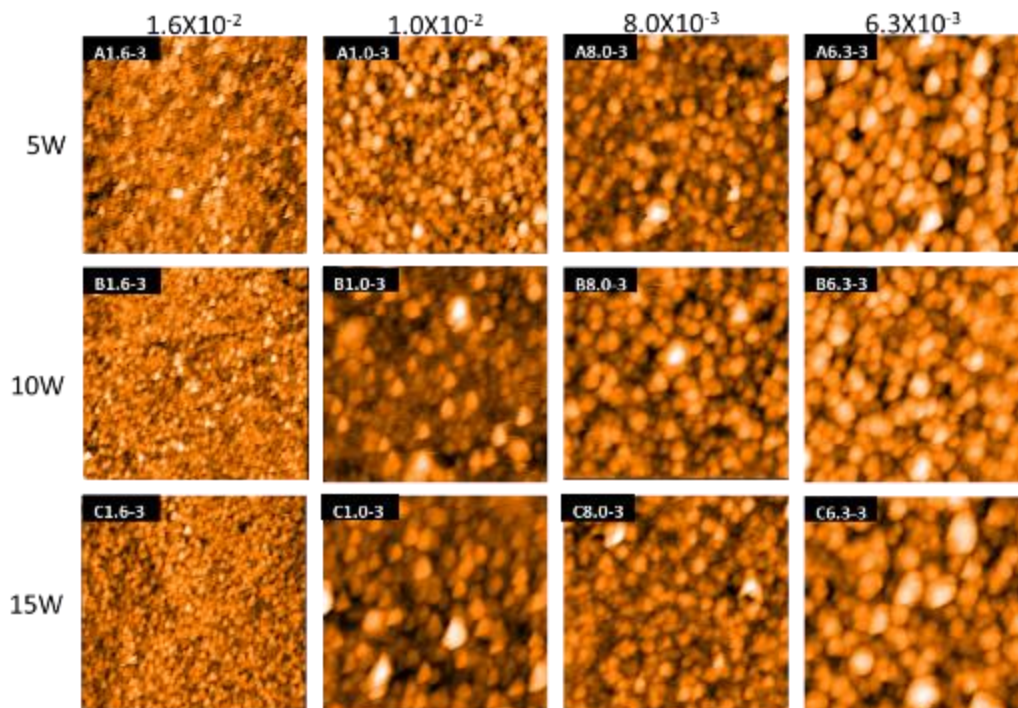


partícula aproximado a 253 nm, el cual es mayor al que se obtuvo en las películas tratadas a una y dos horas con tamaños de 219 nm y 225 nm, respectivamente.



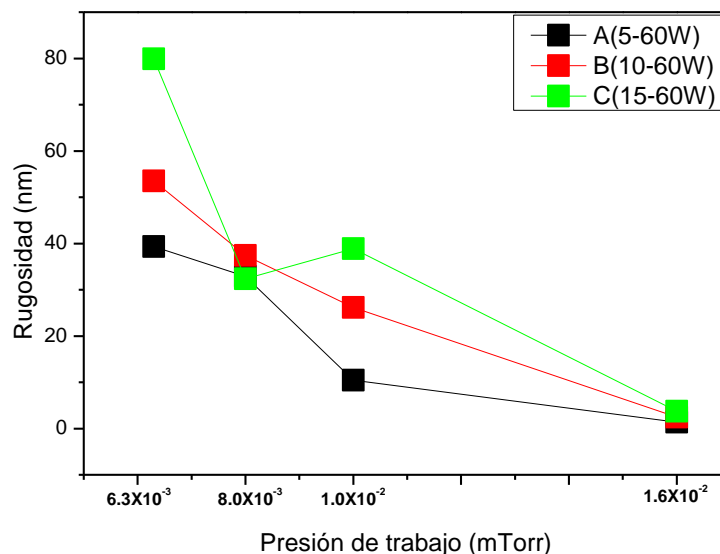
**Figura 44.** Morfología caracterizada por MEB de películas de ZTO depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia, tratadas térmicamente en un lapso de tres horas.

Por otro lado, la Figura 45 corresponde a las micrografías tomadas por la técnica de MFA en un área de medición de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . En donde se observa que la superficie de todas las películas está totalmente recubierta y que las partículas se encuentran aglomeradas. Así mismo, se observa que el tipo de morfología de las partículas cambia de tipo piramidal a tipo esférico conforme se disminuye la presión de trabajo en el depósito de cada una de las muestras. Sin embargo, este comportamiento es independiente del tiempo empleado en el tratamiento térmico, ya que este cambio también se presenta en las películas tratadas con un intervalo de tiempo de una y dos horas.



**Figura 45.** Morfología caracterizada por MFA de películas de ZTO depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia, tratadas térmicamente en un lapso de tres horas.

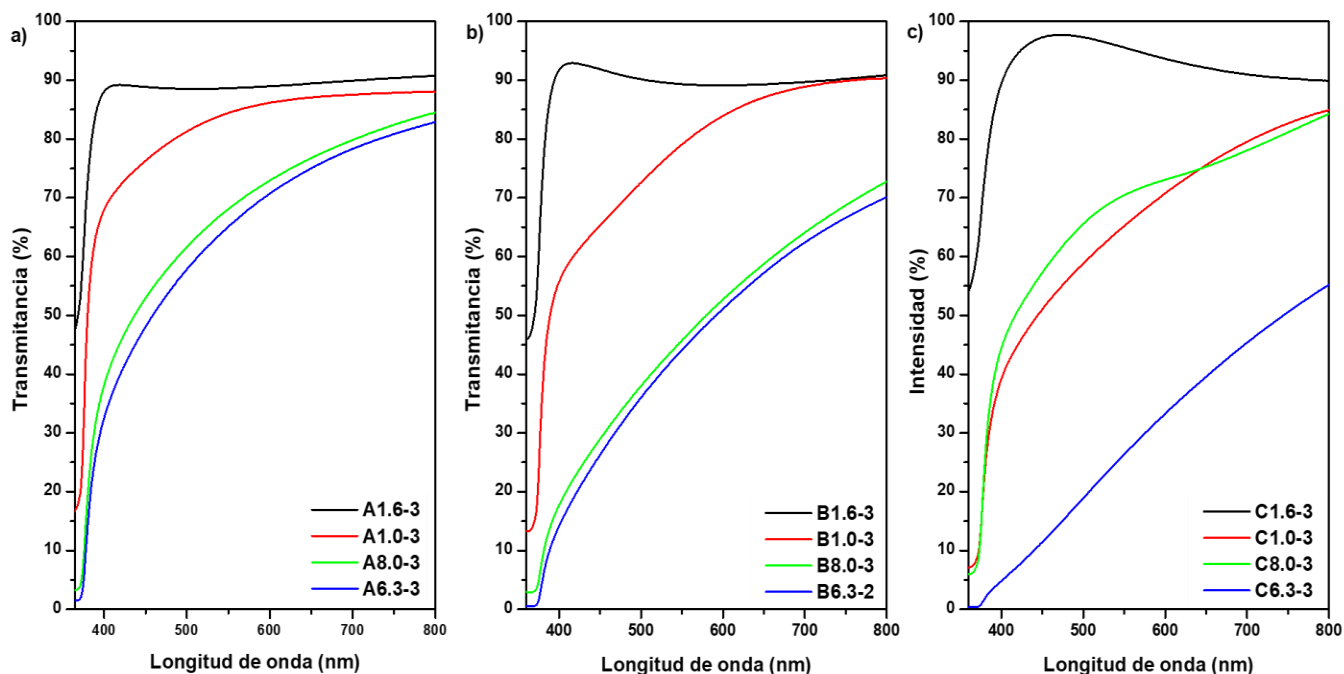
Así mismo, mediante esta técnica se obtuvieron los valores de rugosidad de todas las muestras. En la Figura 46, se presenta la gráfica de la rugosidad por área de cada una de las películas. En donde, la rugosidad de estas muestras al igual que las películas tratadas térmicamente a una y dos horas disminuye conforme la presión de trabajo aumenta. De ahí que, la muestra C6.3-3 tiene una rugosidad 22 veces mayor que la muestra C1.6-3. Este comportamiento se repite en todas las muestras, a excepción de la película B8.0-3 depositada a una presión de trabajo de  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr y con 10 W de potencia de Sn, en donde, la rugosidad medida fue de 37 nm. Cabe mencionar que, en el caso de las películas con una hora de tratamiento, la película B8.0 también presenta este comportamiento. Mientras que, en el caso de la película con dos horas de tratamiento térmico y depositada a una presión de trabajo mayor, la película B1.0-2 ( $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr) es la que presenta este comportamiento.



**Figura 46.** Gráfica de Rugosidad-Presión de trabajo para las películas depositadas con 5, 10 y 15 W de potencia tratadas térmicamente en un lapso de tres horas.

### 3.1.3.8 Espectroscopía UV-Vis.

La Figura 47 muestra el porcentaje de transmitancia de las películas de ZTO tratadas por un tiempo de tres horas a  $500^{\circ}\text{C}$ . En donde se observa que, estas tienen un comportamiento similar al presentado por las películas con una hora y dos de tratamiento térmico. Ya que, las películas A1.6-3, B1.6-3 y C1.6-3 depositadas a 5, 10 y 15 W de potencia en el Sn y con una presión de trabajo de  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr son transparentes en la región visible y tienen un porcentaje de transmitancia por arriba del 80%. Por el contrario, el resto de las películas tienen un porcentaje de transmitancia menor cuando se disminuye la presión de trabajo en el depósito, así como cuando se incrementa la potencia (Figura 47-b y c). Este comportamiento es similar a las películas tratadas a una y dos horas, el cual se debe al aumento de la rugosidad en la superficie [69,78].

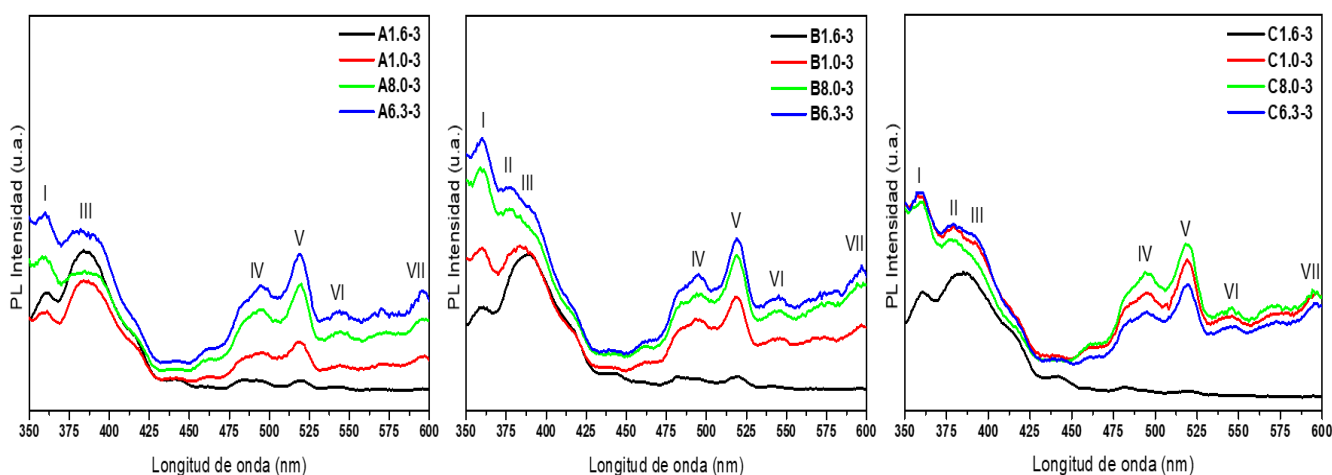


**Figura 47.** Porcentaje de transmitancia de las películas delgadas de ZTO depositadas con a) 5 W de potencia, b) 10 W de potencia y c) 15 W de potencia para Sn. Tratadas térmicamente en un lapso de tres horas.

### 3.1.3.9 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

En la Figura 48 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZTO, tratadas a 500°C por tres horas. Al igual que las mediciones anteriores, estas fueron realizadas con una excitación de 360 nm, cercana al valor de *band gap* del semiconductor ZTO [32]. Siendo así que, todas las película depositada a 5 W independientemente de la presión de trabajo utilizada en el proceso, cuentan con dos emisiones correspondientes a 360 nm y 390 nm las cuales se asocian a la emisión de banda a banda de ZnO o a la superposición de la transición de SnO<sub>2</sub> y ZTO [42,71]. Por otro lado, las películas depositadas a 5 W de potencia (A1.0-3, A8.0-3 y A6.3-3) y a presiones de trabajo menores a  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr, presentan las emisiones en 490, 520, 545 y 595 nm. Algunos autores han asociado las emisiones a deficiencias de oxígeno, zinc intersticial y no estequiométrico, así como que la emisión en 595 nm corresponde a vacancias de oxígeno y Sn, además de O<sub>2</sub> intersticial [72,76,83]. Por otro lado, todas las películas depositadas a 10W de potencia de Sn cuentan con la emisión a 360 nm, la cual se asocia con el *band gap* del ZTO. Mientras que, la emisión a 520 nm está reportada como el surgimiento de zinc intersticial y vacancias de oxígeno [16]. Así mismo, la emisión a 377 nm

está relacionada con trampas y estados de defecto en la interfaz del sustrato y la película [43] y se observa únicamente en las muestras B8.0-3 depositada a una presión de trabajo menor ( $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr). A mayor longitud de onda, las películas B1.0-3 y B1.6-3 depositadas con presiones de trabajo mayores  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr y  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr, respectivamente, presentan la emisión a 390 nm, la cual está asociada con la emisión de banda a banda de ZnO o con la superposición de la transición de  $\text{SnO}_2$  y ZTO [49]. A partir, de la longitud de onda de 450 nm, las emisiones en 490 nm, 545 nm y 595 nm del espectro de fotoluminiscencia se presentan en las películas depositadas a presiones de trabajo menor a  $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr. En donde, estas emisiones han sido asociadas a vacancias de oxígeno y Sn, formación de Zn no estequiométrico, así como zinc intersticial y a la recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial [72,83,86]. En lo que respecta a las películas depositadas a 15 W en la potencia de depósito de Sn, las muestras presentan una mayor contribución de defectos, los cuales se indican en la Tabla 13. Ya que se observa que todas las muestras, independientemente de la presión de trabajo utilizada en el depósito, cuentan con las emisiones en 360, 490, 520, 545 y 595 nm. Sin embargo, la emisión a 377 nm que está asociada a trampas y estados de defecto en la interfaz del sustrato y la película, únicamente se observan en las muestras C8.0-3 y C6.3-3 depositadas a presiones de trabajo menores ( $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr y  $6.2 \times 10^{-3}$  mTorr). Mientras que, la emisión a 390 nm, relacionada al *band gap* del ZnO o a la superposición de la transición de  $\text{SnO}_2$  y ZTO se presenta en la muestra C1.6-3 depositada con la mayor presión de trabajo ( $1.6 \times 10^{-2}$  mTorr).



**Figura 48.** Espectro de PL para películas depositadas con (a) 5 W, b) 10W y c) 5W de potencia para Sn. Tratadas térmicamente con un lapso de tres horas.

**Tabla 13** Emisiones de PL para películas depositadas a 5, 10 y 15 W tratadas térmicamente con un lapso de tres horas.

Símbolo	FOTOLUMINISCENCIA (PL)
I	<b>360 nm:</b> Emisión de banda a banda de ZTO.
II	<b>377 nm:</b> Trampas y estados de defecto en la interfaz del sustrato y la película.
III	<b>390 nm:</b> Emisión de banda a banda de ZnO o a la superposición de la transición de SnO <sub>2</sub> y ZTO.
IV	<b>490 nm:</b> Deficiencia de oxígeno y formación de ZnO no estequiométrico.
V	<b>520 nm:</b> Surgimiento de zinc intersticial y vacancias de oxígeno.
VI	<b>545 nm:</b> Relacionados con ZnO. Recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial.
VII	<b>595 nm:</b> Relacionados con ZnO. Recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial.

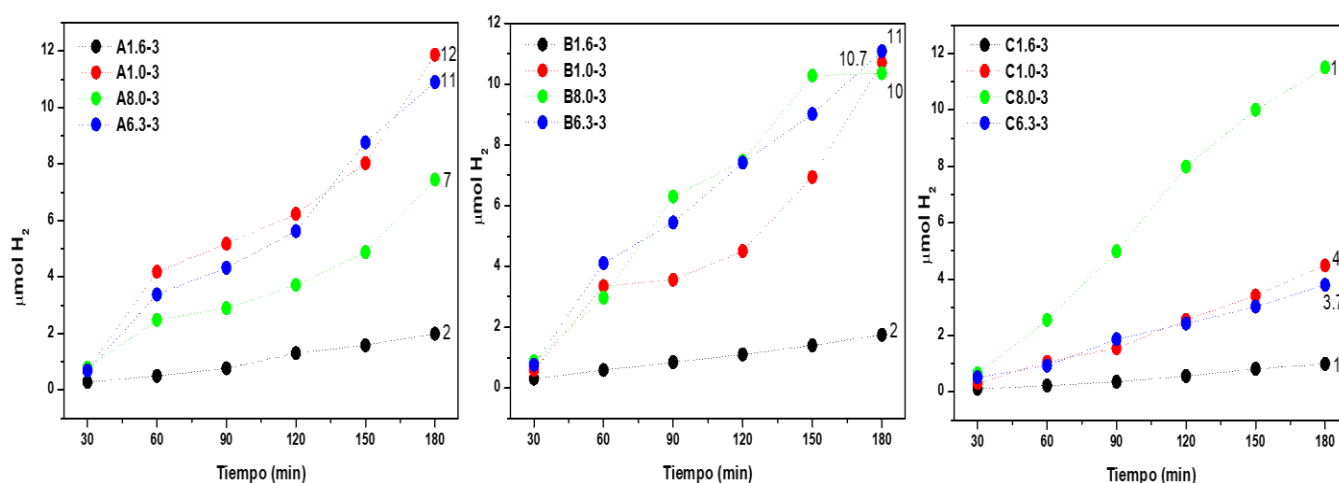
#### 3.1.4.0 Producción fotocatalítica de hidrógeno

Las películas tratadas térmicamente durante tres horas, que generaron la mayor cantidad de hidrógeno se muestran en la Tabla 14.

**Tabla 14** Cantidad de H<sub>2</sub> generado vía fotocátalisis de las películas tratadas térmicamente con un lapso de tres horas.

Potencia (W)	Presión de trabajo (mTorr)	Producción de H <sub>2</sub> (μmol)
5 (A)	$1.0 \times 10^{-2}$	12
10 (B)	$6.3 \times 10^{-3}$	11
15 (C)	$8.0 \times 10^{-3}$	11

Como ya se observó, las películas depositadas con 10 y 15 W de Sn y a una presión de  $6.3 \times 10^{-3}$  y  $8.0 \times 10^{-3}$  mTorr, respectivamente, son las que producen la mayor cantidad de hidrógeno en una, dos y tres horas de tratamiento térmico. Mientras que, para las películas depositadas con 5 W de Sn este comportamiento no se repite. Ya que, para el tratamiento térmico de tres horas, la película que más hidrógeno produce es la A1.0-3, depositada a una presión de  $1.0 \times 10^{-2}$  mTorr. Sin embargo, al aumentar el tiempo de tratamiento a tres horas la producción máxima de hidrógeno, para todas las películas independientemente de la cantidad de Sn depositado fue entre 11 y 12  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno (Figura 49).



**Figura 49.** Producción de hidrógeno para películas depositadas con (a) 5 W de potencia, b) 10W de potencia para Sn, (c) 15W de potencia para Sn. Tratadas térmicamente con un lapso de tres horas.

En el caso de las películas B6.3-3 y C8.0-3 el espectro de fotoluminiscencia es similar al de estas películas, pero tratadas térmicamente con dos horas. Por lo que, la presencia de los defectos antes mencionados contribuye a una baja producción de hidrógeno (Figura 48). Mientras que para la película A1.0-3 cuenta con las emisiones relacionadas a los defectos de las emisiones entre 370 a 420 nm, así como las emisiones a partir de 470 nm, las cuales ya han sido descritas anteriormente. Por lo que, la producción de hidrógeno de esta película es menor comparada con la producción de hidrógeno de las películas A1.6 y A8.0-2 tratadas térmicamente a una y dos horas, respectivamente.

### 3.2 Depósito de películas delgadas de ZTO por el método SILAR.

En esta parte se discuten los experimentos que se plantearon en la sección 2.2.1, como se describe a continuación.

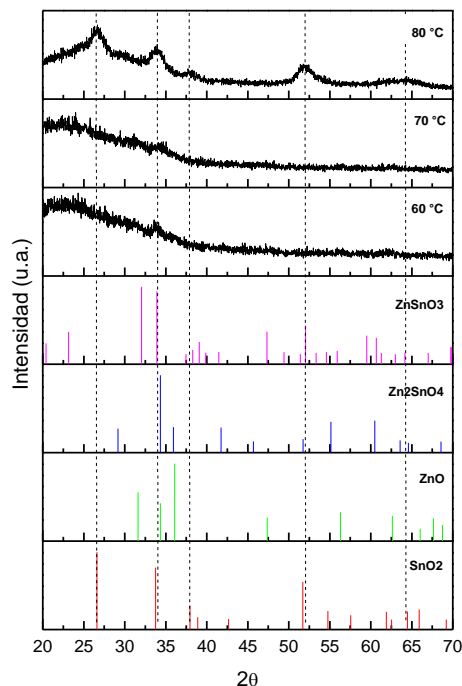
#### 3.2.1 Variación de la temperatura.

El objetivo de este experimento fue encontrar la temperatura óptima a la cual se formará la película, para esto se realizaron depósitos a diferentes temperaturas, tales como: 25°C, 60°C, 70°C, 80°C. Cuando se realizó el depósito a 25°C no fue posible formar la película sobre el sustrato. En cambio, cuando la temperatura se elevó a 60°C se observó que la película se comenzaba a formarse sobre la superficie. Así mismo conforme se aumentaba la temperatura (70°C, 80°C) se observaba una superficie mayormente recubierta.

##### 3.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 50 se presentan los difractogramas correspondientes a las películas obtenidas variando la temperatura durante el depósito. Se observa que la películas depositada a temperaturas menores de 80°C no presentan reflexiones en sus difractogramas, mientras que la película depositada a 80°C presenta diferentes reflexiones correspondientes óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y al Estanato de zinc ( $\text{ZnSnO}_3$ ).





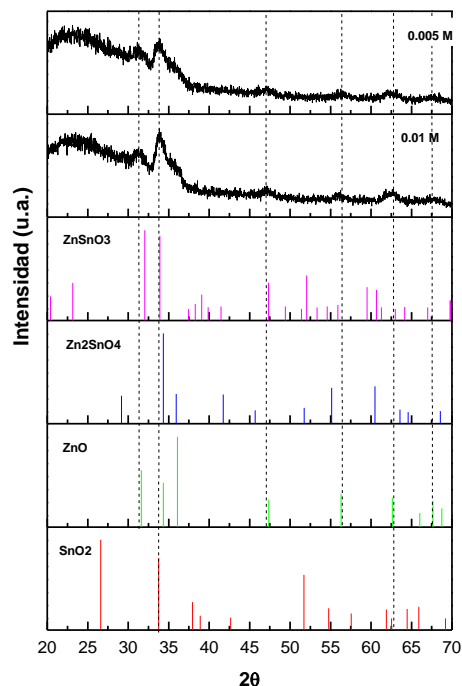
**Figura 50.** DRX de películas de ZTO a diferentes temperaturas.

### 3.2.2 Variación de la concentración de precursores.

Debido a que el difractograma de la película con 80°C de temperatura a 0.01 M como concentración en la solución catiónica, permitió distinguir mejor las fases presentes en las películas depositadas, se fijó la temperatura de 80°C para los siguientes experimentos. Haciendo esto, se decidió variar la cantidad de la concentración de los precursores con la finalidad de mejorar el resultado. Estas variaciones son 0.01 M y 0.005 M, de las cuales, en el siguiente difractograma serán discutidas sus contribuciones.

#### 3.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 51 se puede observar que, para ambas concentraciones, el difractograma presenta picos anchos no obstante a la concentración con molaridad a 0.01, los picos son un poco más intensos. Sin embargo, las películas son amorfas. Debido a que los picos son anchos no es posible establecer a cuál reflexión corresponde cada uno de ellos, ya que las reflexiones principales de las fases del ZTO, así como las de los precursores se encuentran entre 32° y 35°, en 2θ. La fase  $\text{ZnSnO}_3$  presenta su reflexión mayor en 31°, lo cual se traslapa también con una reflexión de ZnO. Así mismo, las reflexiones más intensa de las fases  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  se traslapa con reflexiones de las fases  $\text{SnO}_2$  y ZnO en 34°, en 2θ.

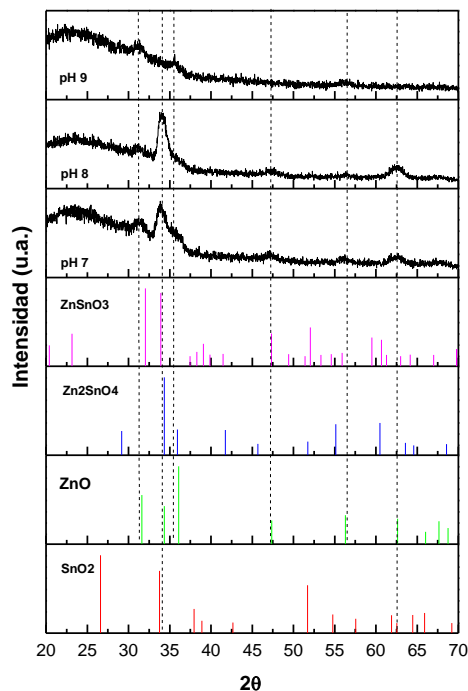


**Figura 51.** DRX de películas de ZTO a diferente molaridad.

### 3.2.3 Variación del pH.

En relación con los resultados anteriores, se fijó la concentración a 0.01 M y la temperatura de 80°C para realizar los siguientes experimentos, en donde se varió el pH de la solución catiónica. Por esta razón, se varió el pH de la solución, entre pH de 6, 7, 8, 9 y 10, basados en la bibliografía.

Cuando se realizó el depósito con un pH 6, la película no se adhirió al sustrato por lo tanto la caracterización no se pudo realizar. En la Figura 52, se puede observar que a pH 7, 8 y 9 las películas de ZTO se adhieren al sustrato. El valor de pH utilizado durante el depósito no afecta la cristalinidad de la película, ya que las fases presentes en el difractograma siguen siendo amorfas. Sin embargo, a pH 7 y 8 los picos presentan una mayor intensidad. Así mismo, las reflexiones presentes a 34° tanto para las fases del Estanato de Zinc como de las sales precursoras ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ), se hacen presentes en las muestras a pH 7 y 8 al contrario de la película con un pH 9 que presenta una contribución mayor de  $\text{ZnO}$ .



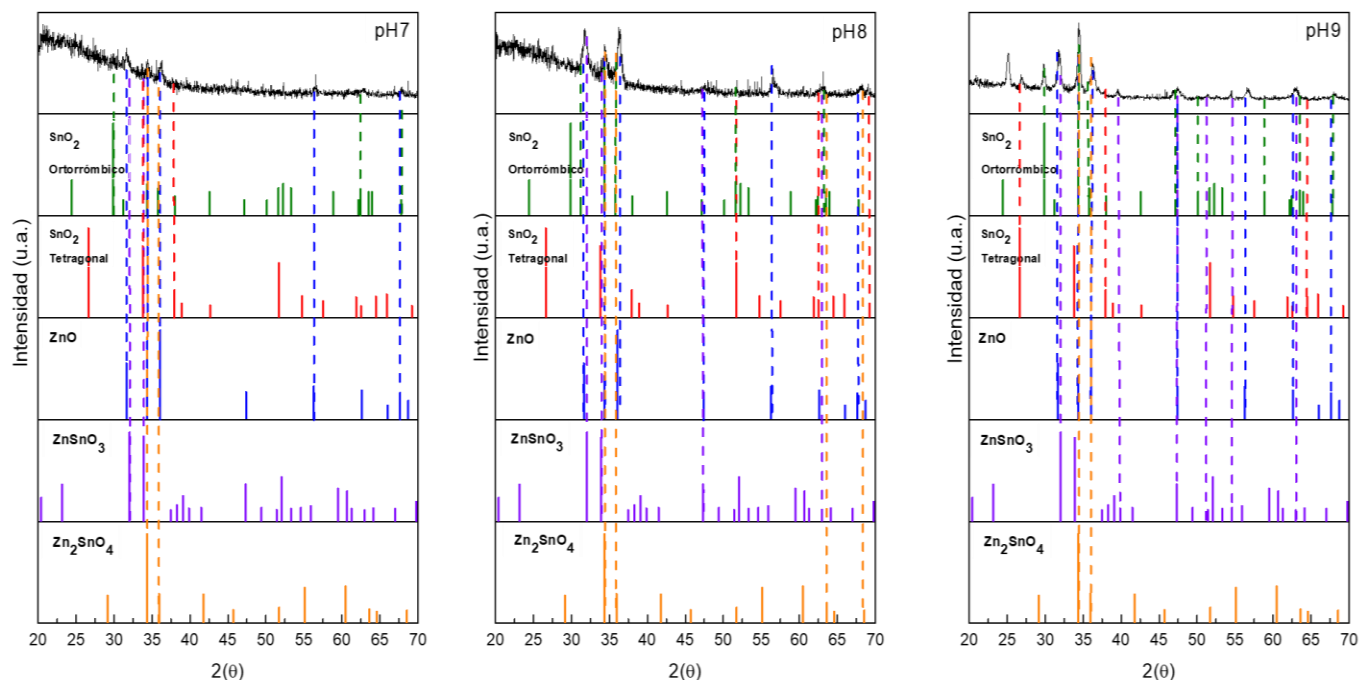
**Figura 52.** DRX para películas de ZTO a diferentes pH.

#### 3.2.4 Variación de número de ciclos en películas de ZTO a pH diferentes.

Con base en la bibliografía, se ha encontrado que el aumento en los números de ciclos de depósito contribuye a la cristalinidad del compuesto. Por lo tanto, se decidió aumentar los números de ciclos. El resultado se verá en el siguiente punto.

##### 3.2.4.1 Difracción de rayos X (DRX).

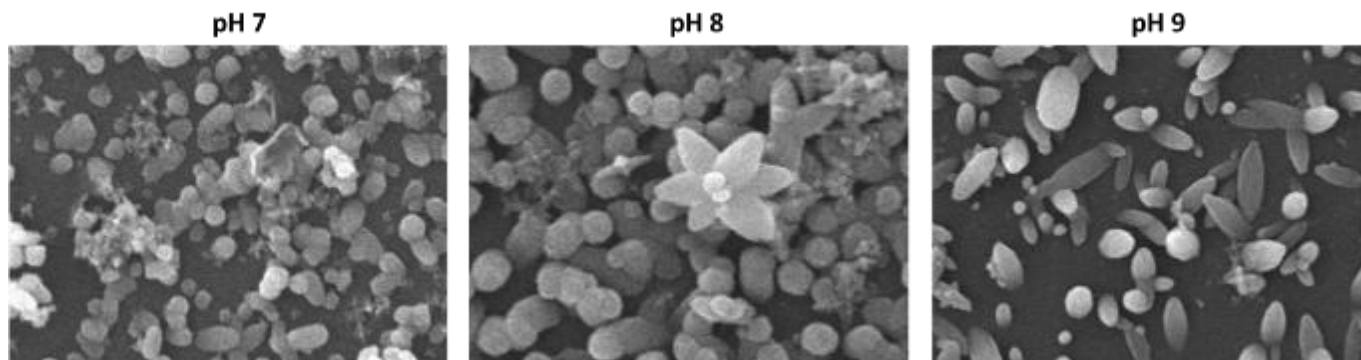
El aumento en la cantidad de ciclos contribuyó a obtener picos más definidos en el difractograma, en donde los difractogramas presentan una mezcla de fases. Para la muestra con pH 8 la contribución de las fases de ZnO y SnO<sub>2</sub> disminuyó siendo así que se puede ver una mayor contribución de las fases del Estanato de zinc (ZnSnO<sub>3</sub> y Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>), en donde la película con pH 9 no solo cuenta con la contribución de la fase ZnO, sino que también está presente la fase ZnSnO<sub>3</sub>. En la Figura 53 se presentan estos resultados.



**Figura 53.** DRX de películas de ZTO con variación de pH y 60 ciclos de depósito.

### 3.2.4.2 Morfología.

La morfología y el tamaño de las partículas de las películas de ZTO se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 54. En las imágenes se puede apreciar que la película con pH 8 presenta un depósito uniforme del material en comparación con las películas delgadas de ZTO depositadas a pH 7 y pH 9. Así mismo, a medida que aumenta el pH en la solución catiónica de depósito, la superficie de las películas delgadas de ZTO presenta la variación de la morfología que va de partículas tipo esféricas a partículas alargadas. Estas partículas alargadas son características del depósito de ZnO por el método SILAR [50].

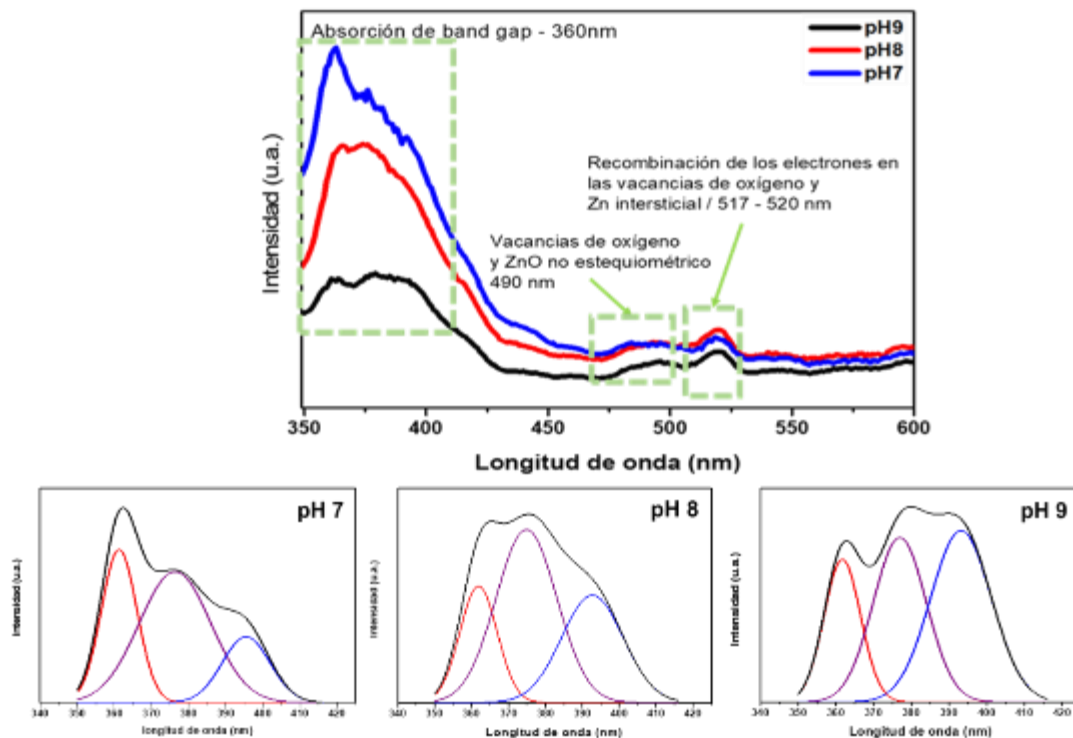


**Figura 54.** MEB para películas de ZTO a diferentes pH de la solución catiónica.

#### 3.2.4.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

La Figura 55 muestra el espectro de fotoluminiscencia (PL) de las películas de ZTO, en donde cada película fue medida con una excitación de 360 nm, dando como resultado la presencia de cuatro picos de emisión localizados en 360, 490 y 520 nm. Algunos autores han reportado que la emisión en los 360 nm corresponde a la emisión banda a banda del ZTO [40,70,86]. El pico localizado en los 490 nm está relacionado a las vacancias de oxígeno y zinc no estequiométrico, mientras que la emisión centrada a 520 nm es debida a la recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial.

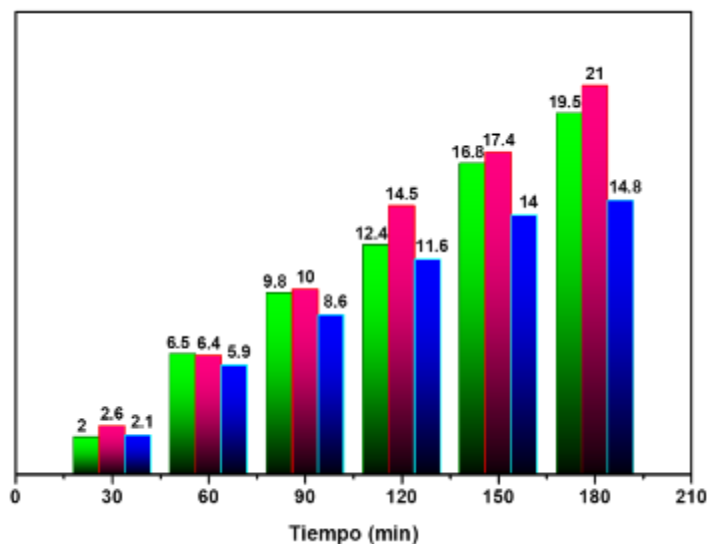
Así mismo en la Figura 55, se puede observar que la emisión que se encuentra entre los 360 nm muestra una mayor área bajo la curva. Por lo tanto, basándonos en la bibliografía, se realizaron algunas deconvoluciones en esta área, con la finalidad de saber si existía la contribución de otras emisiones en las películas delgadas de ZTO. Con lo anterior podemos observar que para todas las películas a diferentes pH (7,8 y 9) se presentan las mismas emisiones, pero con diferentes áreas, lo cual podría hacer las diferencias en las propiedades finales de las muestras. Las emisiones se localizan alrededor de 260, 377 y 410 nm. Las cuales son atribuidas a emisiones de banda a banda de ZTO, trampas y estados de defectos en la interfaz del sustrato y vacancias de  $O_2$  y  $SnO_2$ , respectivamente [22,40].



**Figura 55.** Espectro de PL para películas de ZTO depositadas con diferentes pH en la solución catiónica.

#### 3.2.4.4 Producción fotocatalítica de $H_2$ .

En la Figura 56, se puede observar que todas las películas son capaces de producir hidrógeno. En donde, las películas depositadas a pH 7 y 8, son las que producen una mayor cantidad de hidrógeno (19 – 21  $\mu\text{mol}$ ). De los resultados anteriores se observó que conforme el pH aumenta, la presencia de ZnO se incrementa. Sin embargo, la película depositada a un pH 9, también presenta la contribución de  $\text{SnO}_2$ , como se observó en difracción de Rayos X (Figura 53). La presencia de ZnO en mayor cantidad en las películas, contribuye a la generación fotocatalítica de  $H_2$ .



**Figura 56.** Producción de  $H_2$  de películas de ZTO depositadas con diferentes pH en la solución catiónica.

### 3.3 Método superficial dúplex.

Las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales que presentan las películas delgadas de ZTO previamente depositadas por el método de Superficial dúplex dependen de los parámetros utilizados durante el proceso. Con la finalidad de conocer las propiedades y el comportamiento de las películas delgadas de ZTO en esta sección, se presentan los resultados y la discusión de ellos.

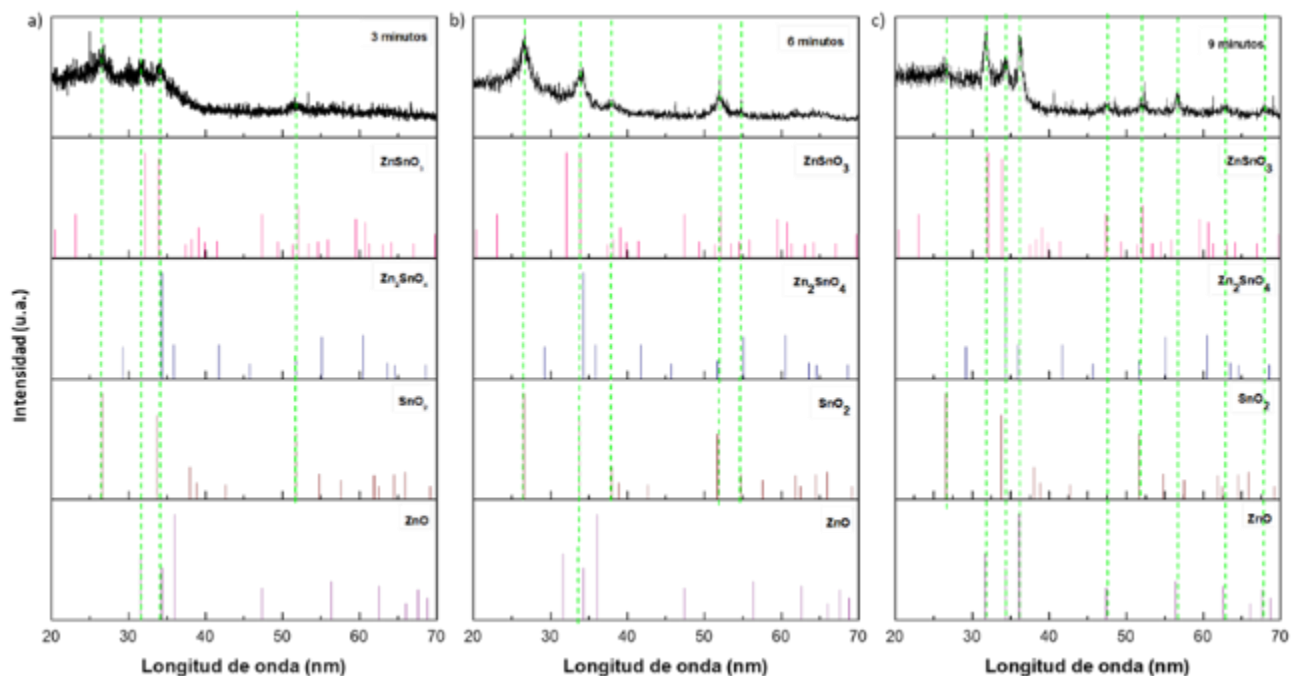
#### 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

Los difractogramas correspondientes a las películas de ZTO depositadas por el método superficial dúplex y tratadas térmicamente se muestran en la Figura 57. Cabe recordar que en este experimento se utilizaron diferentes tiempos de pulverización de zinc metálico (3, 6 y 9 minutos) por el método de depósito de *Sputtering*, sobre películas delgadas de  $SnO_2$  previamente depositadas por el método SILAR. De la Figura 57, se puede observar que todas las muestras de ZTO presentan la contribución de diferentes fases; siendo en algunas la contribución de la fase ortorrómbica de  $ZnSnO_3$  (JCDs 01-089-0095) y en otras películas la presencia de la fase de espinela cúbica  $Zn_2SnO_4$  (JCDs 01-074-2184).

En la Figura 57-a, se presenta el difractograma correspondiente de la película 3-ZTO. En esta película observamos una mayor presencia de  $SnO_2$ , pues el difractograma coincide con las

reflexiones de los picos correspondientes a los planos 110, 101 y 211 de la fase del  $\text{SnO}_2$  (JCDS 01-070-6153). Así mismo, observamos que algunas reflexiones ( $104$ ,  $110$  y  $11\bar{6}$ ) coinciden con la tarjeta de difracción de la fase  $\text{ZnSnO}_3$ . Dado que en esta muestra el tiempo de depósito de Zn es menor y que la cantidad de  $\text{SnO}_2$  se encuentra en mayor proporción, la formación del ZTO no es completa. En este caso, algunos autores han reportado que cuando los tratamientos térmicos se realizan a temperaturas bajas (menores a  $450^\circ\text{C}$ ) y con cantidades pequeñas de oxígeno, existe poca cantidad de enlaces Zn-O, siendo así que las fases de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnSnO}_3$  permanecen estables [98,99]. Por otro lado, en la película 6-ZTO (Figura 57-b), los picos se presentan más definidos pudiéndose observar reflexiones que indican la presencia de la fase del  $\text{SnO}_2$  (110, 101, 200, 211 y 220) y la fase  $\text{ZnSnO}_3$ , adicionalmente la fase  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (311, 511 y 422) también se puede observar, sin embargo, algunos de los picos se traslapan entre sí en los grados  $34^\circ$ ,  $51^\circ$  y  $54^\circ$  dando como resultado una identificación poco visible. Finalmente, en la película 9-ZTO se observa una mayor contribución de las fases  $\text{ZnSnO}_3$ , ZnO y  $\text{SnO}_2$ . Dado que la cantidad del tiempo de depositado de Zn aumentó, se observa un decremento considerable del pico 110 correspondiente al  $\text{SnO}_2$ , sin embargo, pareciera que la fase predominante es la del ZnO. Se ha reportado que los enlaces que forman el Zn con el O tienden a ser más fuertes que los enlaces que pueda generar el Sn y dado a que hay una mayor cantidad de Zn durante el depósito, esto podría explicar la presencia mayoritaria de la fase de ZnO en la película 9-ZTO [51]





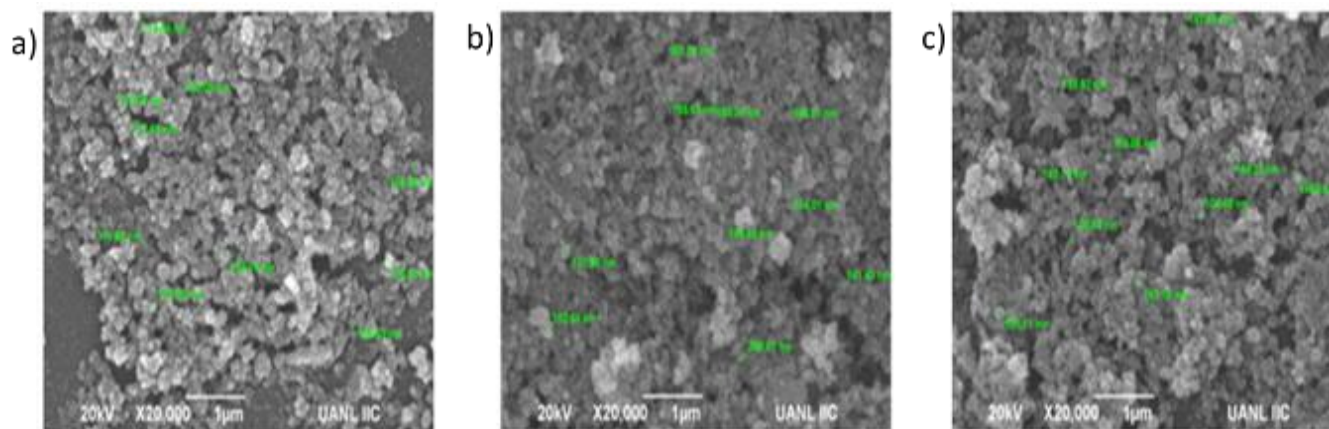
**Figura 57.** DRX de películas delgadas depositadas a diferentes tiempos de Zn metálico a) 3-ZTO, b) 6-ZTO y c) 9-ZTO por el método Sputtering.

Diferentes autores indican que la coexistencia de una mezcla de fases tales como ZnO, SnO<sub>2</sub>, ZnSnO<sub>3</sub> y Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> en los patrones de difracción puede deberse a que la temperatura (relativamente baja <550°C) utilizada durante el tratamiento térmico conduce a una desviación de la estequiometría [100,101]. Así mismo otros estudios indican que al aplicar el tratamiento térmico a temperaturas mayores a los 500°C es posible formar la fase ZnSnO<sub>3</sub> y a temperaturas de 750°C hasta 900°C se puede observar la formación de la fase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [29,80], pero al tratar de crecer el grano del compuesto existe difusión del SnO<sub>2</sub> y las partículas de SnO<sub>2</sub> podrían dispersarse sobre la superficie [52] dando lugar a la coexistencia de estas fases.

### 3.3.2 Morfología

La morfología y el tamaño de las partículas de las películas de ZTO se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 58. En las imágenes se puede apreciar que en ninguna de las películas delgadas de ZTO presenta un depósito uniforme del material. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de depósito de Zn metálico la superficie de las películas delgadas de ZTO no solo tiende a verse

más densas sino también con una aglomeración mayor en las partículas. Por otro lado, se realizó la medición del tamaño de partícula mediante la función *text/scatter* con la que cuenta el equipo de microscopia electrónica de barrido. Esta medición indicó que no existen diferencias considerables en su tamaño, dando como resultado un intervalo de 130 nm hasta los 180 nm para todas las películas delgadas. Esta pequeña variación de tamaño de grano en las películas delgadas podría deberse a que no existe diferencia de temperatura en el tratamiento térmico empleado efectuado a 500°C, ya que como se ha reportado, temperaturas superiores a 550°C permiten que los átomos de Zn y Sn tienen suficiente energía de activación de difusión para ocupar los sitios energéticamente favorables en la red cristalina o provocar una difusión entre sí [25,42]. La poca homogeneidad en las películas provoca fases amorfas que pueden ser corroboradas por los difractogramas de rayos x.

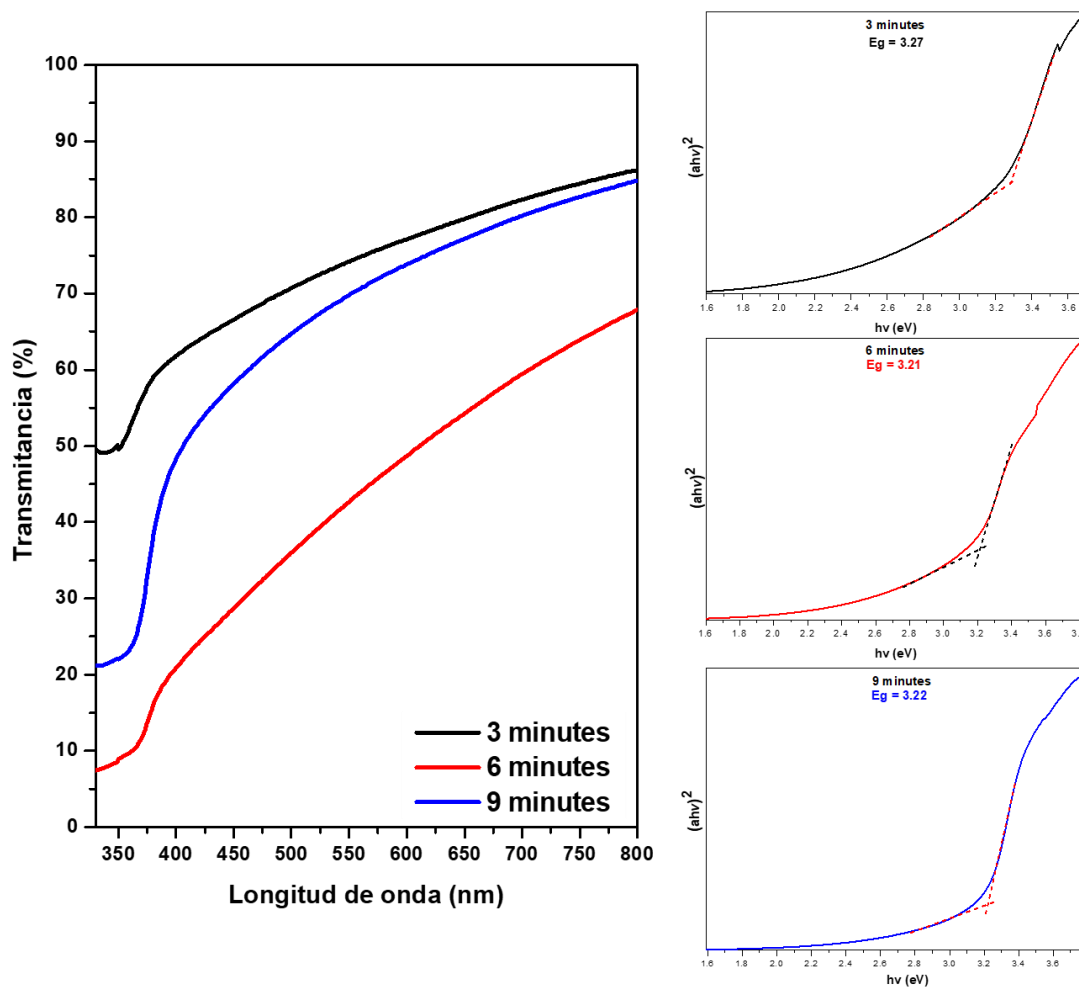


**Figura 58.** Micrografías SEM de a) 3-ZTO, b) 6-ZTO y c) 9-ZTO.

### 3.3.3 Espectroscopía UV-Vis

Las propiedades ópticas se analizaron utilizando espectroscopia UV-VIS y espectroscopia de fotoluminiscencia. En la Figura 59, se observa el porcentaje de transmitancia en las películas de ZTO, los cuales se midieron en un rango de longitud de onda de 350 a 600 nm. Todas las películas mostraron ser transparentes en la región visible, en donde la película 3-ZTO presenta el porcentaje más alto de transmitancia (~67%), en comparación con las películas 6-ZTO (~29%) y 9-ZTO (56%). Los bajos porcentajes de transmitancia de las películas de ZTO pueden atribuirse a las fases amorfas, como se observó en los resultados de DRX (Figura 57). Con base en la bibliografía se ha encontrado, que la naturaleza amorfa de estas películas es

probablemente una consecuencia de las diferentes valencias catiónicas y de las estructuras cristalinas de cada óxido de metal binario puro [103-105]. Por otro lado, la disminución en el porcentaje de la transmitancia se relaciona con una mayor dispersión de la luz en los límites de partícula que se puede corroborar con las micrografías de MEB en donde al haber menos aglomeración de las partículas se tendría una mayor transmitancia de luz. De acuerdo con la bibliografía estudiada se indica que el ZTO es un semiconductor de transición directa [106,107] donde el porcentaje de transmitancia y el *band gap* están relacionados. De este modo, las gráficas de Tauc fueron realizadas asumiendo transiciones directas ( $n=2$ ) para la ecuación  $(\alpha h\nu)$ . Como se puede observar en la Figura 59-b, se realizó la intersección de la representación lineal de  $(\alpha h\nu)^2$  frente a la energía del fotón dando como resultado valores del *band gap* de las películas delgadas de ZTO.



**Figura 59.** a) Espectroscopia del porcentaje de transmitancia y b) gráfica de Tauc para películas delgadas de ZTO.

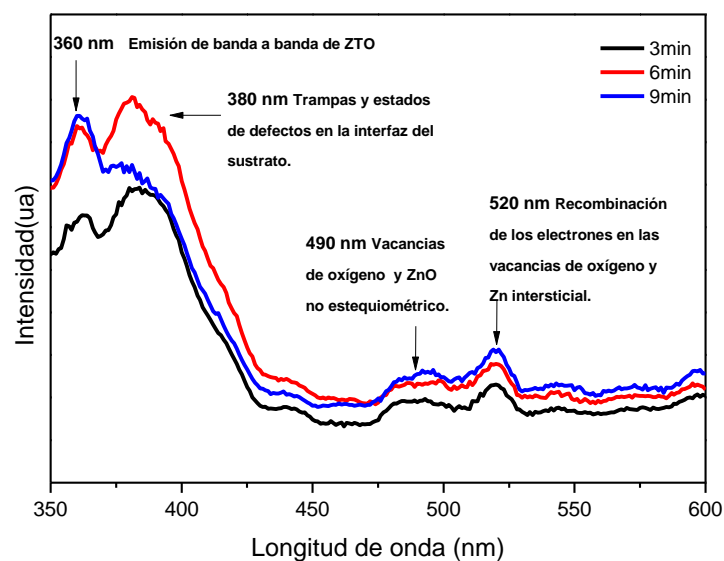
El *band gap* calculado para cada una de las películas fue alrededor de 3.2 eV. Este valor coincide con lo reportado en la literatura tal y como se observa en la Tabla 15.

**Tabla 15** Valores del *band gap* para películas delgadas de ZTO.

<b>Bibliografía</b>	<b><i>Band gap</i></b>	<b>Referencia</b>
2014, Sang-Min Lee	3.15 a 3.6 eV	[53]
2015, R.A. Mereu	< 3 eV	[54]
2018, Ramarajan R.	3.2 - 4.1 eV	[31]
2014, M. Ardyanian.	3.20 -3.28 eV	[55]
2013, Yun Seog Lee	3.12 - 3.37 eV	[56]

#### 3.3.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

La Figura 60 muestra el espectro de fotoluminiscencia (PL) de las películas de ZTO, en donde cada película fue medida con una excitación de 360 nm, dando como resultado la presencia de cuatro picos de emisión localizados en 360, 380, 490 y 520 nm. Algunos autores han reportado que la emisión en los 360 nm corresponde a la emisión banda a banda del ZTO [14]. Así mismo, se ha encontrado que la emisión alrededor de los 380 nm está asociada con trampas y estados de defectos en la interfaz del sustrato [16]. El pico localizado en los 490 nm está relacionado a las vacancias de oxígeno y zinc no estequiométrico, mientras que la emisión centrada a 520 nm es debida a la recombinación de huecos fotogenerados con especies de carga ionizada de vacancias de oxígeno y zinc intersticial [45,86].

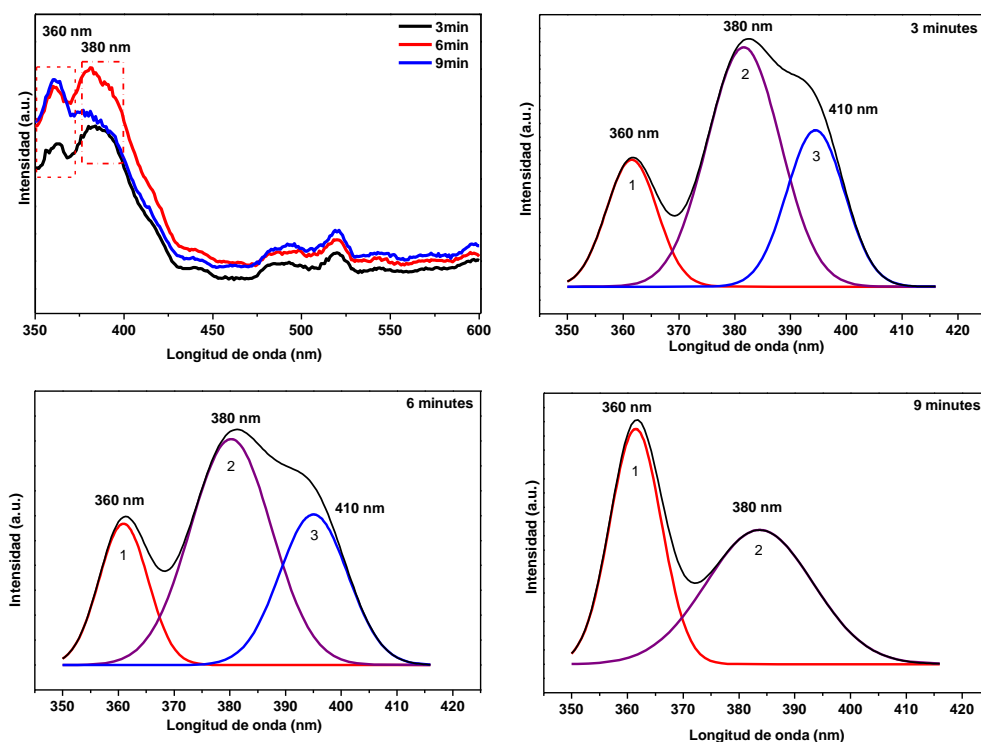


**Figura 60.** Espectros de emisión de fotoluminiscencia para las películas delgadas de ZTO.

De la Figura 60, se puede observar que el pico que se encuentra entre los 360 y 380 nm muestra una mayor área bajo la curva, por lo tanto y basándonos en la bibliografía, utilizando un modelo gaussiano se realizaron algunas deconvoluciones en esta área, como se observa en la Figura 61. Con lo anterior podemos observar una emisión alrededor de los 410 nm para las películas 3-ZTO y 6-ZTO, la cual indica la presencia de vacancias de oxígeno y vacancias de estaño [14]. Dado a que el tratamiento térmico se realiza a bajas temperaturas (400 – 500°C) y en ausencia de una atmósfera oxidativa, se espera que haya una mayor presencia de vacancias de oxígeno en las películas de ZTO. Ya que la película 9-ZTO cuenta con un mayor tiempo de depósito de Zn, posiblemente los iones de Zn crearon enlaces más fuertes con el oxígeno durante el tratamiento térmico, evitando el defecto observado a 410 nm [51].

Además, la transformación de las fases metaestables a fases más estables tal como se puede observar en los difractogramas de rayos x, pueden ser llevadas a cabo por la cantidad de energía térmica que se emplea en el sistema de calentamiento a una presión constante, en donde los cristales de la fase metaestable ( $\text{ZnSnO}_3$ ) que tiene por cada octaedro de Zn y Sn comparten esquinas con otra estructura de octaedro Zn y Sn y durante la cristalización a temperaturas mayores (750 °C) tiende a formar la fase termodinámicamente estable de estanato de zinc ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) como lo han reportado algunos autores [31,69]. Sin embargo, al no

llegar a temperaturas altas la transición de fases no se finaliza y por ende se puede favorecer a la existencia de grandes cantidades de vacantes de oxígeno y estas vacantes pueden inducir a la formación de nuevos niveles de energía en el intervalo de banda de las películas delgadas de ZTO [32].



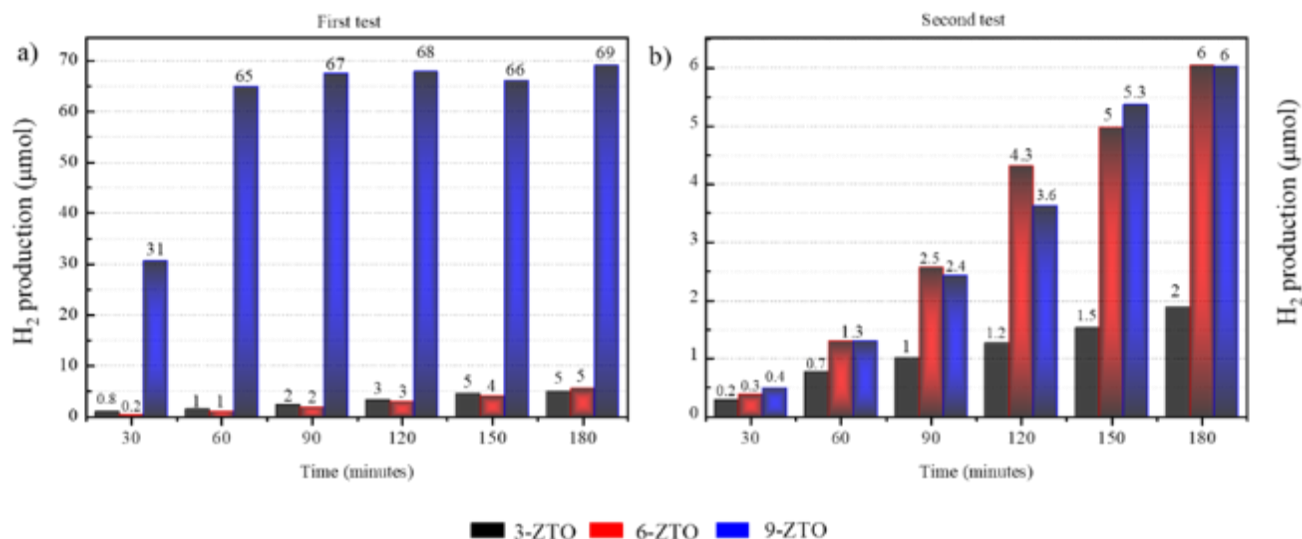
**Figura 61.** Deconvolución de las emisiones de 360 y 380 nm de PL para las películas delgadas de ZTO.

### 3.3.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno.

En la Figura 62-a, se puede observar que la película 9-ZTO produjo hasta 69  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno, mientras que, las películas 3-ZTO y 6-ZTO producen alrededor de 5  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno. La mayor cantidad de hidrógeno produjo la película 9-ZTO, puede ser atribuido a que esta película cuenta con una mayor cantidad de Zn u ZnO. Además, esta película tiene una mayor contribución de sitios de recombinación en las vacancias de oxígeno o Zn intersticial, como se vio en los resultados de fotoluminiscencia. Por lo que, este tipo de defectos puede producir hidrógeno, ya que pueden capturar huecos y promover que los electrones del medio reaccionen con los protones [57].

### 3.3.6 Estabilidad de las películas.

Algunos autores han indicado que, al igual que otros fotocatalizadores el ZnO sufre fotocorrosión, siendo ésta la razón principal por la cual algunos semiconductores son inestables durante las reacciones fotocatalíticas [58]. Por este motivo, se llevó a cabo una segunda prueba bajo las mismas condiciones para todas las películas de ZTO. En la Figura 62-b se puede observar que la película 9-ZTO disminuye su producción de hidrógeno casi 11 veces en comparación con la primera prueba. Lo que permite corroborar que el zinc presente en esta muestra es susceptible a la fotocorrosión [59]. Por otro lado las películas 3-ZTO y 6-ZTO mantienen una producción de hidrógeno similar. Por lo que, de acuerdo con los resultados de DRX, la película 3-ZTO presentó una mayor contribución de las fases de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnSnO}_3$  lo que hace que la producción fotocatalítica no se vea alterada. Así mismo, la película 6-ZTO, la cual tiene una mayor cantidad de  $\text{SnO}_2$  en la superficie, permite que la actividad fotocatalítica permanezca constante. Esto se debe a que al ser el  $\text{SnO}_2$  es un semiconductor resistente a la fotocorrosión [60].



**Figura 62.** Evaluación fotocatalítica para películas delgadas de ZTO a) Primer ciclo y b) Segundo ciclo.



## CAPÍTULO IV

### 4. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PRODUCTOS DERIVADOS DE LA TESIS.

#### 4.1 CONCLUSIONES.

A partir de la discusión de los resultados, a continuación, se presentan las conclusiones más relevantes:

##### 4.1.1 Películas depositadas por el método de *Sputtering*.

- Mediante la variación de las condiciones de depósito en el método de Sputtering, se obtuvieron películas delgadas del sistema Zn-Sn-O. En donde estas películas presentaron la contribución de diferentes fases cristalinas derivadas de estos elementos.
- El depósito de películas delgadas a altas presiones permitió que las películas tuvieran una orientación preferencial. Mientras que, cuando los depósitos se realizan a bajas presiones las películas ya no presentan una orientación preferencial.
- Al utilizar diferentes concentraciones de Sn (potencia de depósito) y al disminuir la presión en cada depósito, se observó que se incrementa la presencia de las fases del Sn.
- De los resultados de las micrografías obtenidas por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, se observó que conforme la presión de trabajo disminuye en cada depósito, el tamaño de las partículas aumenta.
- Mediante la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica se pudo observar que a presiones de trabajo mayores se tiene una morfología del tipo piramidal mientras que, al disminuir estas presiones la morfología cambia al tipo esférico.
- Los resultados de la espectroscopía de UV-Vis, muestran que, al disminuir la potencia de depósito, el porcentaje de transmitancia se incrementa. Esto es debido a que cuando los depósitos se realizan a potencias mayores, la rugosidad aumenta. Por lo tanto, el porcentaje de transmitancia disminuye debido a que existe una mayor dispersión de la luz sobre la superficie.

- De los espectros de fotoluminiscencia se observó que, independientemente de la variación en el depósito de cada una de las películas (presión y potencia) existe una contribución considerable de defectos en la superficie.
- La producción de hidrógeno de las películas está en función de los defectos observados en PL. En donde, uno de los defectos que inhibe la eficiencia fotocatalítica es la atribuida a la emisión de los estados profundos, ya que está actúa como trampas para los portadores de carga. Estos defectos son consecuencia de las fases cristalinas encontradas en los resultados de difracción de rayos X. La actividad fotocatalítica de las películas también está relacionada con
- El incremento en el tiempo de tratamiento térmico (2 y 3 horas) no incrementa la producción fotocatalítica de hidrógeno.

#### 4.1.2 Películas depositadas por el método SILAR.

- El depósito de las películas de ZTO (Zn-Sn-O) sobre sustratos de vidrio, se logró a bajas temperaturas (80°C) utilizando una concentración de Zn 0.01 M.
- A partir del estudio realizado se observó que el pH óptimo para formar las películas fue de 7. Ya que, a pH menores de este valor no permite el crecimiento de la película. Y a pH mayores favorece el crecimiento del ZnO.
- El depósito de las películas a diferentes valores de pH (7, 8 y 9) permite la obtención de diferentes tipos de morfologías. Las cuales van desde partículas tipo esféricas hasta partículas alargadas. Estas partículas alargadas son características del depósito de ZnO por el método SILAR.
- Las películas depositadas a pH 7 y 8, presentaron una mayor producción de hidrógeno, generando hasta 19 y 21  $\mu\text{mol}$ , respectivamente.

#### 4.1.3 Películas depositadas por el método Superficial dúplex.

- La combinación de los métodos de depósito, SILAR + *Sputtering*, permitió la obtención de películas delgadas de ZTO (Zn-Sn-O). Las películas obtenidas presentaron una mezcla de fases (ZnO,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  y  $\text{ZnSnO}_3$ ) lo que puede ser debido a la baja temperatura utilizada en el tratamiento térmico.

- La película con un menor depósito de Zn (3 minutos) permite obtener una mayor contribución de las fases de ZTO. Mientras que, cuando se incrementa el contenido de Zn (9 minutos) se tiene una mayor presencia de la fase de ZnO.
- La película con 6 minutos de depósito de Zn tiene una mayor contribución del SnO<sub>2</sub> tetragonal. Lo que puede deberse a que el Sn se difunde a la superficie durante el tratamiento térmico.
- La película con 9 minutos de depósito de Zn fue la que produjo hasta 70  $\mu$ moles de hidrógeno. Lo cual puede deberse a una mayor presencia de la fase de ZnO y que además como se observó en los resultados de PL, esta película tiene la contribución de electrones libres localizados en vacancias de oxígeno lo que permite la generación de estados intermedios mejorando así la actividad fotocatalítica.

## 4.2 RECOMENDACIONES.

### 4.2.1. Películas depositadas por el método de *Sputtering*.

- Depositar las películas de ZTO (Zn-Sn-O), utilizando atmósferas oxidativas (O<sub>2</sub>) durante el depósito y en el tratamiento térmico, para compensar las deficiencias de oxígeno en las muestras.
- Emplear *targets* de ZnO y SnO<sub>2</sub> para el depósito de las películas.
- Utilizar sustratos de diferente naturaleza, en donde se puedan alcanzar temperaturas de tratamiento térmico mayores a 500°C.

### 4.2.2. Películas depositadas por el método SILAR.

- Optimizar las condiciones de depósito de las películas. Cuidando las variables como el pH del agua, la naturaleza y la solubilidad de las sales, los agentes acomplejantes utilizados y la temperatura.

### 4.2.3. Películas depositadas por el método Superficial dúplex.

- Optimizar las condiciones de depósito de la película de SnO<sub>2</sub> por SILAR.
- Hacer uso de atmósferas oxidativas dentro de la cámara durante el depósito del Zn metálico.
- Durante el tratamiento térmico, utilizar atmósferas oxidativas que permitan la obtención de la película de ZTO.

- Realizar los depósitos sobre sustratos que permitan emplear temperaturas mayores a 500°C.

#### 4.3 PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA TESIS.

- Poster "*Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films deposited by SILAR method and their activation under simulated Solar Light Irradiation*", IUMRS-ICEM 2018, 19 al 23 de agosto de 2018, Daejeon, Korea.
- Poster "*Photocatalytic degradation of organic dyes using Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films deposited by SILAR method*", XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 24 al 28 septiembre de 2018, Playa del Carmen, México.
- Ponencia "*Photocatalytic hydrogen production of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin film deposited by Duplex Surface method*", XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 24 al 28 septiembre de 2018, Playa del Carmen, México.
- Poster: "*Deposit of Zn-Sn-O thin films by Magnetron Co-Sputtering and their performance as photocatalyst in hydrogen production*", XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 23 al 27 Septiembre de 2019, San Luis Potosí, México.

## REFERENCIAS

- [1] J. G. Canadell, C. L. Quéré, G. Peters, R. Andrew, P. Fridlingstein, R. B. Jackson y T. Ilyina, «Greenhouse gases,» Chairperson, Publications Board, Geneva, Switzerland, 2017.
- [2] Alexandri Rionda, Rafael; Guerrero Gutiérrez, Luis Gerardo; Rodríguez Bolaños, Fabiola; Ubaldo Higuera, Alain de los Ángeles; Ramos Bautista, Ana Lilia , «Secretaria de Energía,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.gob.mx/sener/documentos/balance-nacional-de-energia>.
- [3] A. Lara Fernández, «Programa del desarrollo del sistema eléctrico nacional,» Diseño editorial, Ciudad de México, 2018.
- [4] Morales Ramos, A. C.; Perez figueroa, M; Perez Gallardo, J. R.; De León Almaraz, S., «Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México,» *INVESTIGACIÓN Y CIENCIA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE AGUASCALIENTES*, pp. 92-101, 2017.
- [5] A. Pietro Reverberi, J. Jaromír Klemeš, P. Sabev Varbanov y B. Fabiano, «A review on hydrogen production from hydrogen sulphide by chemical and photochemical methods,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 136, pp. 72 - 80, 2016.
- [6] A. López Ortiz, M. Meléndez Zaragoza y V. Collins-Martínez, «Hydrogen production research in Mexico: A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, nº 48, pp. 23363 - 23379, 2016.
- [7] P. México, «Secretaria de Economía,» 2015. [En línea]. Available: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/76391/DS\\_Energias\\_Renovables\\_ES.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/76391/DS_Energias_Renovables_ES.pdf). [Último acceso: 4 Marzo 2019].
- [8] J. Esmaili-Hafshejani y A. Nezamzadeh-Ejhieh, «Increased photocatalytic activity of Zn(II)/Cu(II) oxides and sulfides by coupling and supporting them onto clinoptilolite nanoparticles in the degradation of benzophenone aqueous solution,» *Journal of Hazardous Materials* , vol. 316, p. 194 – 203, 2016.
- [9] M. Tschurl, T. Münch y G. Germany, «Semiconductor / Metal (Oxide) Hybrid Materials for Applications in Photocatalysis,» *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, pp. 573 - 580, 2018.
- [10] J. Núñez, F. Fresno, L. Collado, P. Jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano y V. A. de la Peña O'Sheab, «Photocatalytic H<sub>2</sub> production from aqueous methanol solutions using metal-co-catalysed Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanostructures,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 191, p. 106 – 115, 2016.
- [11] E. Luiz Foletto, S. Luiz Jahn y R. d. F. P. Muniz Moreira, «Hydrothermal preparation of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye,» *J Appl Electrochem*, vol. 40, p. 59–63, 2010.
- [12] Muhammad, Tahir; Saidina Amin, NorAishah, «Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels.,» *Energy Conversion and Management*, vol. 7, pp. 194 - 214, 2013.

- [13] Q. Zhao, X. Deng, M. Ding, J. Huang y D. Ju, «Synthesis of hollow cubic Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> sub-microstructures with enhanced photocatalytic performance,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 671, pp. 328 - 333, 2016.
- [14] H. Xiaofei, H. Hao, W. Guo, S. Jin, H. Li, H. Hou, G. Zhang, S. Yan, W. Gao y G. Liu, «Hydrothermal synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Co-doped Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles,» *Chemical Physics*, vol. 490, p. 38–46, 2017.
- [15] A. R. Naupa R., M. M. Gómez L. y J. L. Solís V., «SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DEL ESTANATO DE ZINC,» *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* , vol. 13 , nº 2, pp. 31-35, 2010.
- [16] Yi-YuBu, Ian, «Sol–gel synthesis of novel cobalt doped zinc tin oxide composite for photocatalytic application.,» *Ceramics International*, vol. 40, p. 8103–8109, 2013.
- [17] L. Shi y Y. Dai, «Synthesis and photocatalytic activity of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanotube arrays,» *J. Mater. Chem. A*, p. 12981–12986, 2013.
- [18] W. CUN, W. XINMING, Z. JINCAI, M. BIXIAN, S. GUOYING, P. PING'AN y F. JIAMO, «Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>,» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 37 , p. 2989 – 2996, 2002 .
- [19] P. P. Dasa, A. Roy, M. Tathavadekar y P. S. Devi, «Photovoltaic and photocatalytic performance of electrospun Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> hollow fibers,» *Applied Catalysis B: Environmental* , vol. 203 , p. 692 – 703, 2017.
- [20] N. Alenzi, W.-S. Liao, P. S. Cremer, V. Sanchez-Torres, T. K. Wood, C. Ehlig-Economides y Z. Cheng, «Photoelectrochemical hydrogen production from water/ methanol decomposition using Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, nº 21, pp. 11768 -11775, 2010.
- [21] H. Jadhav, A. Singh, N. Patel, R. Fernandes, S. Gupta, D. Kothari, A. Miotello y S. Sinha, «Pulsed laser deposition of nanostructured Co-B-O thin films as efficient catalyst for hydrogen production,» *Applied Surface Science*, vol. 387, pp. 358 - 365, 2016.
- [22] Nicolau, Y. F. , «SOLUTION DEPOSITION OF THIN SOLID COMPOUND FILMS BY A SUCCESSIVE IONIC LAYER ADSORPTION AND REACTION PROCESS,» *Applications of Surface Science*, pp. 1061-1074, 1985.
- [23] D. B. Mitzi, «Solution processing of inorganic materials,» New Jersey, Wiley, 2009, pp. 239-243.
- [24] P. Kelly y R. Arnell, «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,» *Vacuum* , vol. 56 , pp. 159-172, 2000 .
- [25] K. P. J. y A. R. D., «“Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,”,» *Vacuum*, vol. 56, nº 3, pp. 159 - 172, 2000.
- [26] J. O. Tolosa y C. A. Ortiz, «CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE EL DIFRACTOMETRO X'Pert-PRO PANalytical,» *Revista de Física*, nº 48E, pp. 38 - 51, 2014.

- [27] M. Ipohorski y P. B. Bozzano, «MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES,» *CIENCIA E INVESTIGACIÓN*, vol. 63, nº 3, pp. 43 - 53, 2013.
- [28] A. H. Bedoya Calle, *Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas*, San Nicolas, Nuevo Leon., 2015.
- [29] J. A. PÉREZ TABORDA, J. L. GALLEG0, W. S. ROMAN y H. RIASCOS LANDÁZURI, «PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE OXIDO DE ZINC (ZnO),» *Scientia et Technica*, vol. 14, nº 39, pp. 416 - 421, 2008.
- [30] M. Alfaro Cruz, O. Ceballos-Sanchez, E. Luevano-Hipolito y L. Torres-Martínez, «ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 10301-10310, 2018.
- [31] R. Ramarajan, M. Kovendhan, P. Duy-Thach, K. Thangaraju, R. Ramesh Babu, J. Ki-Joon y D. Paul Joseph, «Optimization of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin film by post oxidation of thermally evaporated alternate Sn and Zn metallic multi-layers,» *APPL SURF SCI*, vol. 449, p. 68 – 76, 2018.
- [32] S. Wang, Z. Yang, M. Lu, Y. Zhou, G. Zhou y Z. Qiu, «Coprecipitation synthesis of hollow Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spheres,» *Materials letters*, vol. 61, p. 3005 – 3008, 2006.
- [33] E. Luévano-Hipólito y L. Torres-Martínez, «Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles and its use as photocatalyst in H<sub>2</sub> generation.,» *Materials Science & Engineering*, vol. B 226, p. 223–233, 2017.
- [34] Z. Zolnai, *Irradiation-induced crystal defects in silicon carbide.*, Budapest, 2005.
- [35] A. Torres-Huerta, M. Domínguez-Crespo, S. Brachetti-Sibaja, H. Dorantes-Rosales, M. Hernández-Pérez y J. Lois-Correa, «Preparation of ZnO:CeO<sub>2-x</sub> thin films by AP-MOCVD: Structural and optical properties,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, p. 2205 – 2217, 2010.
- [36] Y. Nakanishi, K. Kato, M. Horikawa y M. Yonekura, «Influence of Zn-Sn ratio on optical property and microstructure of Zn-Sn-O films deposited by magnetron sputtering,» *Thin Solid Films*, vol. 612, pp. 231 - 236, 2016.
- [37] S. Ben Ameer, H. Bel hadjIlaief, A. Barhoumi, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk y H. Guerhazi, «Physical investigations and photocatalytic activities on ZnO and SnO<sub>2</sub> thin films deposited on flexible polymer substrate,» *Vacuum*, vol. 155, p. 546 – 552, 2018.
- [38] R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, M. Akhtar, Y. Wang y S. Kim, «Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye,» *Ceramics International*, vol. 41, p. 7773–7782, 2015.
- [39] I.-J. Lee, N.-E. Sung, K. H. Chae y R. Conley, «Characterization of zinc–tin–oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering at various substrate temperatures,» *Thin Solid Films*, vol. 548, p. 385 – 388, 2013.

- [40] A. Babinski, M. Potemski y H. Shtrikman, «Free-to-bound and interband recombination in the photoluminescence of a dense two-dimensional electron gas.,» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 65, pp. 233-307, 2002.
- [41] D. R., S. I., M. A., M. A., Y. A., H. L. M., A. A., B. K. y A. M., «Structural, optical and AC conductivity studies on alloy ZnO- Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (ZnO ZTO) thin films.,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 634, pp. 179-186, 2015.
- [42] M. Ben Ali, F. Barka-Bouaifel, H. Elhouichet, B. Sieber, A. Addad, L. Boussekey, M. Férid y R. Boukherroub, «Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 457, p. 360 – 369, 2015.
- [43] L. Yu, D. Luo, H. Wang, T. Zou, L. Luo y Z. Qiao, «Highly conductive Zinc-Tin-Oxide buffer layer for inverted polymer solar cells,» *Organic Electronics*, vol. 33, pp. 156-163, 2016.
- [44] C. Mrabet, R. Dridi, N. Mahdhi y M. Amlouk, «Mechanism of wettability conversion on sprayed Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films surfaces modified by thermal annealing in air,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 725, pp. 765 - 772, 2017.
- [45] J. Wang, S. Xie, H. Yuan, X. Yan, D. Liu, Y. Gao, Z. Zhou, L. Song, L. Liu, X. Zhao, X. Dou, W. Zhou y G. Wang, «Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> single crystal nanobelts and nanorings,» *Solid State Communications*, vol. 131, p. 435 – 440, 2004.
- [46] M. Ahmed, W. Meyer y J. Nel, «Structural, optical and electrical properties of the fabricated Schottky diodes based on ZnO, Ce and Sm doped ZnO films prepared via wet chemical technique,» *Materials Research Bulletin*, vol. 115, pp. 12 - 18, 2019.
- [47] M. Ajili, M. Castagné y N. Kamoun Turk, «Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 53, pp. 213 - 222, 2013.
- [48] S. Park, K. Soohyun, S. Choi, L. Sangmin y C. Lee, «Photoluminescence properties of polymethyl methacrylate-coated Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanowires,» *Thin Solid Films*, vol. 591, pp. 336 - 340, 2015.
- [49] J. Wang, H. Li, S. Meng, . Zhang, X. Fu y S. Chen, «One-pot hydrothermal synthesis of highly efficient SnO<sub>x</sub> / Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> composite photocatalyst for the degradation of methyl orange and gaseous benzene,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 200, pp. 19 - 30, 2017.
- [50] M. Alfaro Cruz, R. Garza-Hernández, P. Horley, J. Mata-Ramírez, E. Martínez-G. y F. Aguirre-Tostado, «Low temperature ZnO films grown by successive ionic layer adsorption and reaction method,» *Thin Solid Films*, vol. 663, p. 49–55, 2018.
- [51] J. Ko, I. Kim, D. Kim, K. Lee, T. L. T.S. Lee, B. Cheong y W. Kim, «Transparent and conducting Zn-Sn-O thin films prepared by combinatorial approach,» *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 7398–7403, 2007.
- [52] G. YANG, Z. HAIBO y Z. BIYING, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 35, p. 917–923, 2000.



- [53] S.-M. Lee, Y.-H. Joo y C.-I. Kim, «Influences of film thickness and annealing temperature on properties of sol-gel derived ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite thin film,» *Applied Surface Science*, vol. 320, p. 494 – 501, 2014.
- [54] R. Mereu, A. Le Donne, S. Trabattoni, M. Acciarri y S. Binetti, «Comparative study on structural, morphological and optical properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films prepared by r.f. sputtering using Zn and Sn metal targets and ZnO-SnO<sub>2</sub> ceramic target,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 626, p. 112–117, 2015.
- [55] M. Ardyanian, M. Moeini y H. Azimi Juybari, «Thermoelectric and photoconductivity properties of zinc oxide-tin oxide binary systems prepared by spray pyrolysis,» *Thin Solid Films*, vol. 552, p. 39–45, 2014.
- [56] Y. S. Lee, J. Heo, S. C. Siah, J. P. Mailoa, R. E. Brandt, S. B. Kim, R. G. Gordon y T. Buonassisi, «Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells,» *Energy & Environmental Science*, vol. 6, p. 2112 – 2118, 2013.
- [57] E. Luévano-Hipólito y L. Torres-Martínez, «Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles and its use as photocatalyst in H<sub>2</sub> generation,» *Materials Science & Engineering B*, vol. 226, p. 223–233, 2017.
- [58] X. Chen, S. Shen, L. Guo y S. S. Mao, «Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation,» *Chem. Rev.*, vol. 110, p. 6503–6570, 2010.
- [59] J. Rodríguez, J. Candal, J. S. W. Estrada y M. Blesa, «El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones,» *Solar Safe Water*, pp. 135-152, 2005.
- [60] R. J. Candal, S. A. Bilmes y M. A. Blesa, «Capítulo 4. Semiconductores con actividad fotocatalítica,» de *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, Madrid, España., 2001, pp. 166-188.
- [61] Viscidi, Lisa, «Mexico's Renewable Energy Future,» Wilson Center, 2018.
- [62] E. Ortega Valencia y J. L. François Lacouture, «Producción de hidrógeno mediante energía nuclear, un escenario sostenible en México,» In: *Simposio LAS/ANS Cancún Quintana Roo. OECD/IEA*, 2007.
- [63] A. López Ortiz, M. Meléndez Zaragoza y V. Collins-Martínez, «Hydrogen production research in Mexico: A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 23363-23379, 2016.
- [64] R. Devi Tentu y S. Basu, «Photocatalytic water splitting for hydrogen production,» *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 5, nº 1, pp. 56-62, 2017.
- [65] X. Chen, S. Shen, L. Guo y S. S. Mao, «Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation,» *American Chemical Society*, vol. 110, p. 6503–6570, 2010.
- [66] K. Hashimoto, H. Irie y A. Fujishima, «TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, nº 12, pp. 8269 - 8285, 2005.
- [67] L. Patil, I. Pathan, D. Suryawanshi, A. Barid y D. Ranee, «Spray pyrolyzed ZnSnO<sub>3</sub> nanostructured thin films for hydrogen sensing,» *Procedia Materials Science*, vol. 6, p. 1557 – 1565, 2014.

- [68] E. NIETO, J. FERNANDEZ, P. DURAN y C. MOURE, *Películas delgadas: fabricación y aplicaciones*, Madrid, 1994.
- [69] H.-L. Yuan y J.-C. Li, «Effect of annealing temperature on the growth of Zn-Sn-O nanocomposite thin films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 714, pp. 114-119, 2017.
- [70] T. Bell, H. Dong y Y. Sun, «Realising the potential of duplex surface engineering,» *Tribology International*, Vols. %1 de %231, , p. 127–137, 1998.
- [71] M. FERNÁNDEZ ORDÓÑEZ, «Intermitencia renovable: otro de los problemas.,» 2010. [En línea]. Available: <http://www.madrimasd.org/blogs/>.
- [72] M. Laborde A., E. Lombardo A., F. Bellot Noronha, J. S. Boaventura Filho, J. L. García Fierro y M. P. González Marcos, «Potencialidades del hidrógeno como vector de energía en Iberoamérica,» Ediciones CYTED, Madrid, España, 2010.
- [73] N. Morlanés Sánchez, *Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua*, Valencia, España: Instituto de Tecnología Química.
- [74] J. Pinedo Hernández, S. Marrugo Madrid, G. Enamorado Montes, I. Urango Cárdenas y J. Marrugo Negrete, «Optimización del pH y la concentración de TiO<sub>2</sub> para la remoción de mercurio en un sistema fotocatalítico de recirculación iluminado con lámparas UV,» *Ingeniería y desarrollo*, vol. 35, nº 2, pp. 306-319, 2017.
- [75] T. Minami, «Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes,» *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, p. S35–S44, 2005.
- [76] S. Danwittayakula, M. Jaisai y J. Dutta, «Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 163, p. 1–8, 2015.
- [77] A. Mebrek, S. Alleg, S. Benayache y M. Benabdeslem, «Preparation and characterization of spinel type Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanocomposite,» *Ceramics International*, vol. 44, p. 10921–10928, 2018.
- [78] M. Rizwan, A. Ali, Z. Usman, N. Khalida, H. Jin y C. Cao, «Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite: A DFT study,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 552, p. 52–57, 2019.
- [79] Y.-Y. Choi, S. Jun Kang y H.-K. Kim, «Rapid thermal annealing effect on the characteristics of ZnSnO<sub>3</sub> films prepared by RF magnetron sputtering,» *Current Applied Physics*, vol. 12, p. S104eS107, 2012.
- [80] S.-H. Wei y S. B. Zhang, «First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell AlB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 63, pp. 045112-1 - 045112-8, 2001.
- [81] W.-Q. Wu, D. Chen, F. Li, Y.-B. Cheng y R. A. Caruso, «Solution-processed Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> electron transporting layer for efficient planar perovskite solar cells,» *Materials Today Energy*, vol. 7, pp. 260-266, 2018.
- [82] I. Nebot Diaz, *Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela*, Castellón, 2011, pp. 1-155.

- [83] Y. Lin, S. Lin, M. Luo y J. Liu, «Enhanced visible light photocatalytic activity of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> via sulfur anion-doping,» *Materials Letters*, vol. 63, p. 1169–1171, 2009.
- [84] M. J. Kim, S.-H. Park y Y.-D. Huh, «Photocatalytic Activities of Hydrothermally Synthesized Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>,» *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 32, nº 5, 2011.
- [85] C. K. Govindappa, V. T. Venkatarangaiah y S. B. Abd Hamid, «Electrochemical Generation of Cubic Shaped Nano Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Photocatalysts,» *nano-micro letters*, vol. 5, nº 2, pp. 101-110, 2013.
- [86] G. Sun, S. Zhang y Y. Li, «Solvothermal Synthesis of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Nanocrystals and Their Photocatalytic Properties,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1-7, 2014.
- [87] J. L. G. FIERRO, «FUNDACION GENERAL CSIC,» OCTUBRE 2011. [En línea]. Available: [www.fgcsic.es/lychnos/es\\_es/publicaciones/lychnos\\_num\\_06](http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/publicaciones/lychnos_num_06). [Último acceso: 19 ABRIL 2019].
- [88] T. Bora, M. H. Al-Hinai, A. T. Al-Hinai y J. Dutta, «Phase Transformation of Metastable ZnSnO<sub>3</sub> Upon Thermal Decomposition by In-Situ Temperature-Dependent Raman Spectroscopy,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, nº 12, p. 4044 – 4049, 2015.
- [89] A. Martel, F. Caballero-Briones, P. Bartolo-Pérez, A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, A. Zapata-Navarro y J. Peña, «Chemical and phase composition of SnO<sub>x</sub> : F films grown by DC reactive sputtering,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 148, p. 103–109v, 2001.
- [90] D. L. Young, L. D. Williamson y T. J. Coutts, «Structural characterization of zinc stannate thin films,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 91, pp. 1464-1471, 2002.
- [91] X. Zhu, L. Geng, F. Zhang, Y. Liu y L. Cheng, «Synthesis and performance of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> as anode materials for lithium ion batteries by hydrothermal method,» *Journal of Power Sources*, vol. 189, p. 828–831, 2009.
- [92] G. Ma, R. Zou, L. Jiang, Z. Zhang, Y. Xue, L. Yu, G. Song, W. Li y J. Hu, «Phase-controlled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate (ZnSnO<sub>3</sub> and Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) faceted solid and hollow microcrystals,» *CrystEngComm*, vol. 14, p. 2172–2179, 2012.
- [93] I.-J. Lee, J. S. N.-E. Park y J. Kim, «X-ray absorption fine structure investigation of the local structure of SnO<sub>2</sub>-doped ZnO films,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 206, pp. 103-109, 2018.
- [94] M. Faisal, A. Ibrahim, F. Harraz y H. Bouzid, «SnO<sub>2</sub> Doped ZnO Nanostructures for Highly Efficient Photocatalyst,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, pp. 2-28, 2014.
- [95] R. Deng y X. Zhang, «Effect of Sn concentration on structural and optical properties of zinc oxide nanobelts,» *Journal of Luminescence*, vol. 128, p. 1442–1446, 2008.
- [96] L. Sunyoung, S. Kim, S. Shin, Z. Jin y Y.-S. Min, «Band structure of amorphous zinc tin oxide thin films deposited by atomic layer deposition,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 58, p. 328–333, 2018.

- [97] C. Wu, L. Shen, H. Yu, Q. Huang y Y. C. Zhang, «Synthesis of Sn-doped ZnO nanorods and their photocatalytic properties,» *Materials Research Bulletin* , vol. 462, p. 1107–111, 2011.
- [98] V. K. Jain, P. Kumar, M. Kumar, P. Jain, D. Bhandari y Y. Vijay, «Study of post annealing influence on structural, chemical and electrical properties of ZTO thin films,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 509, p. 3541–3546, 2011.
- [99] S. Rani, S. C. Roy, N. Karar y M. Bhatnagar, «Structure, microstructure and photoluminescence properties of Fe doped SnO<sub>2</sub> thin films,» *Solid State Communications* , vol. 141 , p. 214 – 218, 2007 .
- [100] S. Maensiri, P. Laokul y V. Promarak, «Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone),» *Journal of Crystal Growth* , vol. 289 , p. 102 – 106, 2006 .
- [101] M. M. Jaculine, C. J. Raj y S. J. Das, «Hydrothermal synthesis of highly crystalline Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoflowers and their optical properties,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577 , pp. 131 - 137, 2013 .
- [102] P. Shewale, K. Ung Sim, Y.-b. Kim, J. .Kim, A. Moholkar y M. Uplane, «Structural and photoluminescence characterization of SnO<sub>2</sub> : F thin films deposited by advanced spraypyrolysis technique at low substrate temperature,» *Journal of Luminescence*, vol. 139, pp. 113 - 118, 2013 .
- [103] M. M. Jaculine, C. J. Raj y S. J. Das, «Hydrothermal synthesis of highly crystalline Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoflowers and their optical properties,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 577 , pp. 131 - 137, 2013 .
- [104] S. Bansal, D. Pandya, S. C. Kashyap y D. Haranath, «Growth ambient dependence of defects, structural disorder and photoluminescence in SnO<sub>2</sub> films deposited by reactive magnetron sputtering,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 583 , pp. 186 - 190, 2014 .
- [105] G.-H. Lee, «Morphological change of SnO<sub>2</sub> crystals formed through the thermal evaporation of a mixture of Sn and graphite powders in air,» *Materials Letters* , vol. 223 , pp. 137 - 141, 2018 .
- [106] J. Sengupta, R. Sahoo, K. Bardhan y C. Mukherjee, «Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films,» *Materials Letters* , vol. 65 , pp. 2572 - 2574, 2011.
- [107] S. Sumithra y N. VictorJaya, «Band gap tuning and room temperature ferromagnetism in Co doped Zinc stannate nanostructures,» *Physica* , vol. B493, pp. 35 - 42, 2016.
- [108] S. B. Ameer, A. Barhoumi, H. B. hadjIlaief, R. Mimouni, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk y H. Guermazl, «Physical investigations on undoped and Fluorine doped SnO<sub>2</sub> nanofilms on flexible substrate along with wettability and photocatalytic activity tests,» *Materials Science in Semiconductor Processing* , vol. 61 , p. 17 – 26, 2017 .
- [109] P. Nikolaidis y A. Poullikkas, «A comparative overview of hydrogen production processes.,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67 , p. 597–611, 2017.

- [110] S. Singh, S. Jain, V. PS, A. K. Tiwari, M. R.Nouni, J. K. Pandey y S. Goel, «Hydrogen : A sustainable fuel for future of the transport sector,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, pp. 623 - 633, 2015.
- [111] M. Ortiz Navarro, *REFORMADO DE METANO CON TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO -CHEMICAL-LOOPING REFORMING*, Zaragoza, 2011.
- [112] J. De Miguel Tejedor, *Producción de H<sub>2</sub> mediante descomposición fotocatalítica de agua: estudio de catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> y Ni-TiO<sub>2</sub>*, Madrid, España, 2010.
- [113] A. A. Ismail y D. W. Bahnemann, «Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 128, p. 85 – 101, 2014.
- [114] M. El-Nahass, A. Atta, M. Abd El-Raheem y A. Hassanien, «Structural and optical properties of DC Sputtered Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanocrystalline films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 585, p. 1 – 6, 2014.
- [115] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Andreozzi y R. Marotta, «Metal-based semiconductor nanomaterials for photocatalysis,» *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*, pp. 187-213, 2018.
- [116] Baruah, Sunandan; Dutta, Joydeep, «Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis.,» *Science and technology of advanced materials*, vol. 12, 2011.
- [117] K. Yang, X. Li, C. Yu, D. Zeng, F. Chen, K. Zhang, W. Huang y H. Ji, «Review on heterophase/homophase junctions for efficient photocatalysis: The case of phase transition construction,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 40, p. 796 – 818, 2019.
- [118] E. L. Foletto, J. M. Simoesa, M. A. Mazuttia, S. L. Jahna, E. I. Muller, L. S. FagundesPereira y E. M. de Morales Flores, «Application of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> photocatalyst prepared by microwave - assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight,» *CERAM INT*, vol. 39, nº 4, p. 4569 – 4574, 2013.
- [119] X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin y X. Fu, «Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, p. 517 – 524, 2009.
- [120] P. Junploy, A. Phuruangrat, N. Plubphon, S. Thongtem y T. Thongtem, «Photocatalytic degradation of methylene blue by Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> system under UV visible radiation,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 66, p. 56 – 61, 2017.
- [121] J. M. Albella, «Introduccion: Ciencia y tecnología de capas delgadas.,» de *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.*, Madrid, Solana e Hijos A.G., S.A., 2003, pp. 25 - 41.
- [122] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, El sevier, 1998.
- [123] S. Rossnagel, «Sputtering and Sputter Deposition,» de *Handbook of thin film deposition*, Santa Clara, California, WILLIAM ANDREW PUBLISHING, 2002, pp. 319 - 348.

- [124] O. A. Carrasco-Jaim, O. Ceballos-Sanchez, L. M. Torres-Martínez, E. Moctezuma y C. Gómez-Solís, «Synthesis and characterization of PbS/ZnO thin hydrogen production.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 347, p. 98–104, 2017 .
- [125] S. Jana, B. Chandra Mitra, P. Bera, M. Sikdar y A. Mondal, «Photocatalytic activity of galvanically synthesized nanostructure SnO<sub>2</sub> thin films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 602 , p. 42 – 48, 2014.
- [126] L. Kong, X. Zhang, C. Wang, F. Wan y L. Li, «Synergic effects of Cu<sub>2</sub>O electron transfer co-catalyst and valence band edge control over TiO<sub>2</sub> for efficient visible-light photocatalysis,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, nº 12, pp. 2120 - 2131, 2017.
- [127] Y. Yamada, Y. Seno, Y. Masuoka y K. Yamashita, «Nitrogen oxides sensing characteristics of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin film,» *Sensors and Actuators*, vol. B 49, p. 248–252, 1998 .

## ANEXOS

### Anexo 1.

Porcentaje de cada una de las fases cristalinas presentes en las películas depositadas por el método de Co-Sputtering.

Como se indicó en la sección de los resultados de difracción de rayos X, los picos principales de cada fase se superponen entre ellos. Por lo que, para definir el porcentaje de cada una de las fases cristalinas presentes, se realizaron refinamientos utilizando el *software Maud* a las películas que presentaron una mayor producción de hidrógeno.

Cabe resaltar que, una de las condiciones para realizar dichos refinamientos es que el tiempo de medición de cada muestra sea mínimo de dos horas. Sin embargo, los difractogramas que aquí se presentan fueron medidos en un tiempo de 60 minutos. Por lo que, los resultados se considerarían un valor aproximado.

Las condiciones del programa indican que el valor de Rwp (%) debe ser menor a 10, o en su defecto la división de Rwp (%) sobre Rexp (%) debe ser igual o cercano a 1. Los valores se presentan en la siguiente tabla.

Muestra	Fase cristalina	Porcentaje
<b>A1.6</b>	ZnO	75.94%
	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	20.86%
<b>B6.3</b>	ZnO	93.24%
<b>C8.0</b>	ZnO	82.34%
<b>A8.0-2</b>	ZnO	58.93%
	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	37.29%
<b>B6.3-2</b>	ZnO	66.09%
	SnO <sub>2</sub> Tetragonal	28.17%
<b>C8.0-2</b>	ZnO	66.05%
	SnO <sub>2</sub> Tetragonal	26.84%
<b>A1.0-3</b>	ZnO	55.42%
	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	40.90%
<b>B6.3-3</b>	ZnO	86.54%
<b>A8.0-2</b>	ZnO	51.28%
	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	38.11%

## Anexo 2.

### Análisis de varianza.

Con el objetivo de conocer si alguna de las variables propuestas en el depósito de películas delgadas de ZTO (Zn-Sn-O) por el método de *Co-Sputtering* son estadísticamente significativos se estudió el efecto de dichos factores. Analizando la interacción de los factores con un diseño de dos factores y una muestra por grupo (ANOVA) con un nivel de significancia ( $\alpha$ ) de 0.05. Donde, en la siguiente tabla, se tiene como resultado la producción fotocatalítica de hidrógeno y la presión de trabajo se toma como constante. Mientras que, la potencia de depósito de las películas y el tiempo de tratamiento térmico de las mismas son consideradas como las variables.

ANOVA, Producción de hidrógeno variando la potencia y el tiempo de tratamiento térmico.

Variables		Tiempo de tratamiento térmico		
		1	2	3
Potencia (W)		<b>Presión 1.6</b>		
	5	41.5856	15.7206	1.988
	10	17.4622	15.0454	1.7528
	15	1.8721	1.0451	0.9985
		<b>Presión 1.0</b>		
	5	3.3075	20.0399	11.8674
	10	1.4973	1.8508	10.7194
	15	6.3651	4.8499	4.4852
		<b>Presión 8.0</b>		
	5	7.3626	47.1835	7.4434
	10	5.1653	5.9839	10.3673
	15	66.1458	13.3857	11.5087
		<b>Presión 6.3</b>		
	5	1.7806	15.2813	10.8993
	10	67.711	15.8921	11.0887
	15	2.7702	4.1314	3.7908

A continuación, se presenta el resultado del ANOVA (presión– tiempo de tratamiento térmico) donde, el valor estadístico de la "F" para las Filas es el correspondiente a la potencia utilizada. Así mismo el valor estadístico de F para las Columnas es del tiempo de tratamiento térmico. Para saber si estos resultados son significativos (o sea, si la probabilidad tiene un valor menor



a 0.05), el valor de la "F" debe igual o mayor que el valor de F crítica. En la tabla se pueden observar los valores de "F" y "F crítica" de la potencia y el tiempo de tratamiento térmico en donde, todos los valores de "F" son menores al valor crítico de la F (6.944), por lo tanto, se demuestra que estos resultados no son significativos.

Valores de F y F critica para potencia y tiempo de tratamiento térmico.

Análisis de varianza						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
<b>Presión 1.6</b>						
<b>Filas</b>	512.6966914	2	256.3483457	2.407969471	0.205865151	6.94427191
<b>Columnas</b>	526.2738232	2	263.1369116	2.47173684	0.200035703	6.94427191
<b>Error</b>	425.8332156	4	106.4583039			
<b>Total</b>	1464.80373	8				
<b>Presión 1.0</b>						
<b>Filas</b>	92.29929108	2	46.14964554	1.304038548	0.366412077	6.94427191
<b>Columnas</b>	55.04814543	2	27.52407271	0.777740574	0.518413886	6.94427191
<b>Error</b>	141.5591452	4	35.38978629			
<b>Total</b>	288.9065817	8				
<b>Presión 8.0</b>						
<b>Filas</b>	812.8390846	2	406.4195423	0.636583826	0.57540923	6.94427191
<b>Columnas</b>	441.0115876	2	220.5057938	0.345383052	0.727164094	6.94427191
<b>Error</b>	2553.753491	4	638.4383728			
<b>Total</b>	3807.604163	8				
<b>Presión 6.3</b>						
<b>Filas</b>	1311.898181	2	655.9490906	1.57546152	0.312892948	6.94427191
<b>Columnas</b>	401.9148682	2	200.9574341	0.482660483	0.648971057	6.94427191
<b>Error</b>	1665.414438	4	416.3536095			
<b>Total</b>	3379.227487	8				

De acuerdo con los resultados no significativos anteriores, se decidió utilizar el software Minitab para utilizar las medias de datos y tener una idea general de cuáles efectos pudieran ser evidentes. En estas graficas se observan como la relación entre un factor categórico y una respuesta continua depende del valor del segundo factor categórico por lo cual, muestran las

medias de los niveles de un factor (en el eje X) y una línea separada para cada nivel del otro factor. En la Figura 1, se observan las gráficas de interacción de potencia-presión, potencia-tiempo y presión-tiempo, tomando como medias los valores de la producción de hidrógeno para cada una de estas gráficas. La grafica presión-tiempo es la única que no presenta líneas paralelas entre sí, por lo cual indica los efectos de interacción entre la presión y el tiempo del tratamiento térmico. Siendo así que el efecto de interacción (producción de hidrógeno) depende del tiempo de tratamiento térmico. La gráfica indica que las películas depositadas con una presión de 0.008 ( $0.8 \times 10^{-3}$ ) y una hora de tratamiento térmico producirán la mayor cantidad de hidrógeno. Por otro lado, la gráfica potencia-presión cuenta con la presencia de líneas paralelas entre la presión 0.010 ( $1.0 \times 10^{-2}$ ) y 0.008 ( $0.8 \times 10^{-3}$ ) por lo tanto no hay interacción y el efecto, en este caso, no depende de la presión. Mientras que en el caso de la gráfica potencia-tiempo también se observa que las líneas de una y tres horas, así como las líneas de dos y tres horas son paralelas por lo que, el efecto de interacción no depende del valor del tiempo.

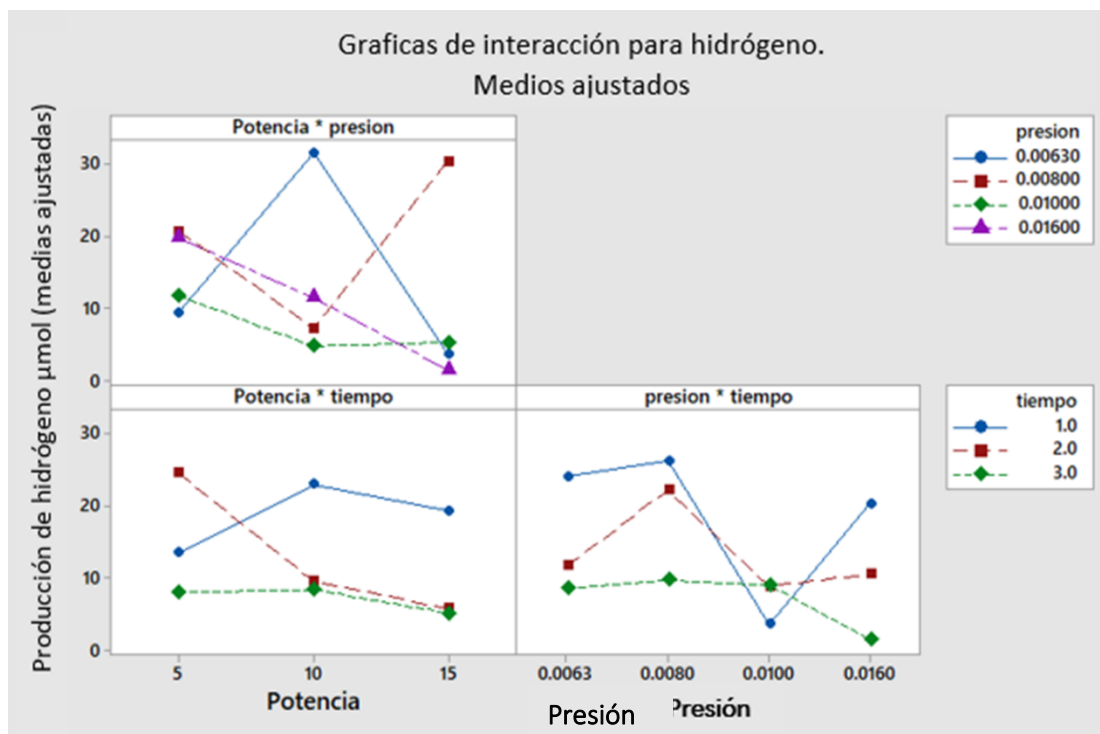


Figura 63. Gráficas de interacción de potencia-presión, potencia-tiempo y presión-tiempo.

### Anexo 3.

#### Espesor de las películas de ZTO.

En la tabla siguiente se indican los espesores de cada una de las películas delgadas de ZTO depositadas por el método de *Co-Sputtering*, variando la presión de trabajo, la potencia de depósito del Sn y el tiempo de tratamiento térmico.

Espesores de las películas delgadas de ZTO depositadas por el método de Co-Sputtering.

Muestra	Promedio (nm)	Muestra	Promedio (nm)	Muestra	Promedio (nm)	Muestra	Promedio (nm)
<b>A1.6</b>	----	<b>A1.0</b>	9409	<b>A8.0</b>	11436	<b>A6.3</b>	14108
<b>A1.6-2</b>	5384	<b>A1.0-2</b>	8804	<b>A8.0-2</b>	11527	<b>A6.3-2</b>	15208
<b>A1.6-3</b>	6576	<b>A1.0-3</b>	8895	<b>A8.0-3</b>	13487	<b>A1.0-3</b>	----
<b>B1.6</b>	5894	<b>B1.0</b>	12880	<b>B8.0</b>	14444	<b>B6.3</b>	16176
<b>B1.6-2</b>	5073	<b>B1.0-2</b>	11066	<b>B8.0-2</b>	14102	<b>B6.3-2</b>	12451
<b>B1.6-3</b>	4918	<b>B1.0-3</b>	10495	<b>B8.0-3</b>	14125	<b>B6.3-3</b>	19796
<b>C1.6</b>	5526	<b>C1.0</b>	12062	<b>C1.0</b>	----	<b>C1.0</b>	----
<b>C1.6-2</b>	5076	<b>C1.0-2</b>	12036	<b>C8.0-2</b>	12838	<b>C6.3-2</b>	21486
<b>C1.6-3</b>	8399	<b>C1.0-3</b>	12334	<b>C8.0-3</b>	14967	<b>C6.3-3</b>	18604

Nota: los recuadros vacíos (----) indican que no se pudo realizar la medición.